

**Struktur der Polymerpartikel im Laufe der  
halbkontinuierlichen Emulsionspolymerisation beobachtet  
mittels Förster-Energietransfer**

**Dissertation**

**zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften**

**vorgelegt von**

**Dipl.-Chem. Oleg Moisseev**

**aus Kazan /Russland/**

**genehmigt von der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Clausthal**

**Tag der mündlichen Prüfung**

**25. Juli 2003**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Dekan:	Prof. Dr. phil. nat. D. Mayer
Referent:	Priv.-Doz. Dr. rer. nat. J. Adams
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. J. Fuhrmann

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich noch keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

## **Danksagung**

Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Adams möchte ich ganz herzlich für seine Hilfsbereitschaft, sein Vertrauen in meine Fähigkeiten, aufmunterndes Vorbild, die bereichernden Diskussionen und emotionelle Unterstützung in meinen Frustrationsphasen danken.

Herr Prof. Dr. J. Fuhrmann möchte ich danken für die Möglichkeit die Forschung in diesem Gebiet machen zu können, für seine Diskussionsbereitschaft und grosse Hilfe beim Fortgang meiner Arbeit.

Dem europäischen Graduiertenkolleg (EGS) und seinem Vertreter in Clausthal Frau Prof. Schmidt möchte ich für zahlreiche interessante wissenschaftliche Treffen mit anderen Doktoranden, für meinen Forschungsaufenthalt an der TU Eindhoven (Niederlande) und finanzielle Unterstützung im Laufe meiner Arbeit herzlich danken.

Herrn P. Werner und den Werkstattangestellten bin ich sehr für den Bau der präzisen Dosierungsapparatur erkenntlich.

Dr. Cor Beyers von der TU Eindhoven (Niederlande) möchte ich für die mit seiner Hilfe durchgeführten gaschromatographischen Messungen danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie sowie des Polymerinstituts der TU Eindhoven danke ich für das freundliche und angenehme Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1 Emulsionspolymerisation.....	4
2.1.1 Batch-Emulsionspolymerisation.....	4
2.1.2 Halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation .....	8
2.1.3 Problem der Zweitpartikelnukleierung .....	9
2.1.4 Inhomogenitäten in den Polymerpartikeln.....	12
2.2 Anwendung von Förster-Energietransfer zur Analyse der Partikelstruktur .....	18
2.2.1 Distanzbestimmung auf der Nanometerskala mittels Försterenergietransfers .....	19
2.2.2 Charakterisierung von Polymerdispersionen mittels NET .....	21
2.2.3 Der Einfluss des strahlenden Energietransfers.....	24
<b>3 Gestaltung der Experimente .....</b>	<b>26</b>
3.1 Synthese und Eigenschaften der Fluoreszenzsonden .....	26
3.1.1 Herstellung der Farbstoffe.....	26
3.1.2 Fluoreszenz der Farbstoffe .....	31
3.1.3 Försterradien der Farbstoffpaare .....	35
3.2 Polymerisationstechnik.....	38
3.3 Analyse der Polymere .....	42
3.3.1 Rasterkraftmikroskopie .....	42
3.3.2 Gelpermeationschromatographie.....	43
3.3.3 Gaschromatographie .....	44
3.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenz.....	45
<b>4 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>48</b>
4.1 Partikelmorphologie und Wachstum .....	48
4.2 Ergebnisse der GPC-Analyse .....	52
4.2.1 Gaschromatographische Ermittlung des Umsatzes .....	56
4.3 Farbstoffverteilung in den wachsenden Polymerpartikeln .....	58
4.3.1 Auswertung der Donorfluoreszenzdecays .....	58

4.3.2 Charakterisierung der Farbstoffverteilung für die MMA-Polymerisationen	59
4.3.3 Charakterisierung der Farbstoffverteilung für die BMA-Polymerisationen	68
4.3.4 Charakterisierung der Farbstoffverteilung für die MMA/BMA- Copolymerisationen.....	71
<b>5 Zusammenfassung .....</b>	<b>74</b>
<b>6 Literatur .....</b>	<b>76</b>

## 1 Einleitung

Die radikalische Emulsionspolymerisation ist neben der Suspensionspolymerisation eine weit verbreitete Methode der industriellen Latexproduktion zur Darstellung sphärischer Nano- und Mikropartikel ( $10^{-8}$ - $10^{-4}$  m) [1]. Die auf diese Weise produzierten Polymerdispersionen finden breiten Einsatz zur Herstellung von Lacken und Farben sowie Klebstoffen und Spachtelmasse, zur Beschichtung von Papier und Textilien und als Bindemittel für Leder, Textil- und Glasfasern. Dabei stellen kolloidale Polymere Materialien mit weiterhin hohem Innovationspotential dar [2]. In bezug auf die materielle Bilanz im Reaktor unterscheidet man Batch-, halbkontinuierliche und kontinuierliche Emulsionspolymerisation. Die halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation verwendet man z.B. um durch nach einander folgende Zugabe der unterschiedlichen Monomere eine Kern-Schale-Struktur der Polymerpartikel zu erhalten [3]. Im Gegensatz zu einer Batch-Emulsionspolymerisation entsteht im Laufe einer monomerarmen Zulaufemulsionspolymerisation ein quasi-stationärer kinetischer Zustand unter Vermeidung von Partikelneubildung. Daher erfolgt hier der Reaktionsfortschritt allein durch Partikelwachstum. Eine Herausforderung für die Modellierung der Wachstumskinetik bleiben die möglichen thermodynamischen und kinetischen Heterogenitäten in den wachsenden Teilchen, insbesondere hervorgerufen durch Diffusionsbarrieren für das Monomer [4]. Sollte die Glasübergangstemperatur des Polymers höher liegen als die Reaktionstemperatur, kann bei höheren Umsätzen ein Glasübergang in den Partikeln stattfinden und Diffusion des Monomers wird dadurch verlangsamt. Ein Beispiel dafür wäre die Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) bei höheren Umsätzen. Um den Einfluss der unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) auf die sich bildende Partikelstruktur abzuschätzen wurden als Monomere Methylmethacrylat ( $T_g$  des Polymers oberhalb der gewählten Reaktionstemperatur) und n-Butylmethacrylat ( $T_g$  des Polymers unterhalb der gewählten Reaktionstemperatur) sowie ihre Mischung gewählt. Das kontrollierte Partikelwachstum kann mittels Rasterkraftmikroskopie der getrockneten Latex-Proben verfolgt werden



Die durch Monomerdiffusion bedingte Partikelstruktur kann zur Zeit mit mehreren Methoden beobachtet werden: dem nichtstrahlenden Energie-Transfer („nonradiative energy transfer“, abgekürzt als NET) [5,6,7], der Elektronenmikroskopie [8,9], Neutronen- oder Röntgenstreuung [10], der  $^1\text{H}$  Spin-Diffusion gemessen mittels Festkörper-NMR [11,12]. In der vorliegenden Arbeit wurde die NET-Technik als die Messmethode eingesetzt, die sich durch ihre Sensibilität und im Vergleich mit anderen Methoden durch ihren geringen Aufwand auszeichnet. Diese Technik beruht auf der direkten Übertragung der Anregungsenergie von einem Fluoreszenzfarbstoff (Donor) an das andere Farbstoffmolekül (Akzeptor). Wegen der Abhängigkeit der Energietransfargeschwindigkeit von der Distanz zwischen Donor und Akzeptor lässt sich aus der Messung der zeitabhängigen Donorfluoreszenz Information über die räumliche Verteilung der Farbstoffe herleiten.

Um die Monomerdiffusion in den Partikeln mittels NET sichtbar zu machen, sollen auch polymerisierbare Farbstoffe während der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, die sich möglichst wenig in ihrem Diffusions- und Reaktionsverhalten von dem konventionellen Monomer unterscheiden. Damit die polymerisierbaren Farbstoffe den kinetischen Verlauf des Partikelwachstums nicht beeinflussen, sollen sie in kleinen Mengen (<1 mol%) verglichen zu dem ungelabelten Monomer zugesetzt werden [5]. Die benötigten Fluoreszenzsonden 9-Phenanthrylmethylmethacrylat (PhMMA, Energietransfer-Donor) und 9-Anthrylmethacrylat (AnMA, Akzeptor), die polymerisierbar sind, wurden nach in [13] angegebenen Rezeptur synthetisiert. Für die Fluoreszenz-experimente wurden PhMMA und AnMA während des Zulaufs als eine 1 mol% Lösung im ungelabelten Monomer kurzzeitig zugegeben. Der erfolgreiche Einbau der markierten Monomere in die Polymerketten wurde mittels der Gelpermeationschromatographie mit einem Fluoreszenzdetektor kontrolliert.

---

Im Unterschied zu den vergleichbaren Experimenten von M.Winnik et al. [13] und J.Lang et al. [14] wurden in der vorliegenden Arbeit die Farbstofflösungen bei allen Polymerisationen nur kurzzeitig während des Zulaufes zugegeben, da so:

1. die Farbstoffdiffusion in der räumlichen Dimension der Gyrationen der Polymermoleküle zugänglich wird. Damit wird möglicherweise die Einsicht in den Wachstums-kinetik des Partikels gewonnen;
2. die kurzzeitige Farbstoffzugabe im Zulaufsstadium ermöglicht, die Quellungsdynamik bei der weiteren Polymerisation zu verfolgen;
3. bei dieser Verfahrensweise relativ geringe Mengen der Farbstoffe verbraucht werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Emulsionspolymerisation

Zur Herstellung von Polymerdispersionen durch Heterophasenpolymerisationen werden grosstechnisch verschiedene Verfahren eingesetzt. Bevorzugt aus verfahrenstechnischen und ökologischen Gründen sind Emulsions- und Suspensionspolymerisation. Bei der Suspensions- oder Emulsionspolymerisation besteht die kontinuierliche Phase hauptsächlich aus Wasser, während die Fällungspolymerisation vorrangig in organischen, unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt wird. Nach Art der Durchführung unterscheidet man bei Emulsionspolymerisation zwischen der einstufigen Batch-Polymerisation, der zweistufigen Zulaufpolymerisation (halbkontinuierliche Polymerisation) und der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation.

#### 2.1.1 Batch-Emulsionspolymerisation

Der Hauptunterschied zwischen der Emulsions- und der Suspensionspolymerisation besteht im Polymerisationsort. Während bei einer Suspensionspolymerisation der lipophile Initiator das Kettenwachstum in den Monomertröpfchen startet, beginnt die Reaktion bei einer Emulsionspolymerisation in der wässrigen Phase oder in den monomergequollenen Tensidmizellen, deren Durchmesser etwa 10000 mal kleiner als der der Monomertröpfchen ist. Die Wahrscheinlichkeit des Eintritts des in der wässrigen Phase gebildeten Radikals in eine Mizelle ist viel höher als die des Eintritts in ein Monomertröpfchen, da die gesamte Oberfläche aller Mizellen um ein Vielfaches höher ist als die Oberfläche der Monomertröpfchen [15].

Zu den Hauptbestandteilen einer Emulsionspolymerisation gehören:

- das nicht bzw. wenig wasserlösliche Monomer
- Wasser (kontinuierliche Phase )
- der Emulgator (anionisch, kationisch oder nichtionogen)

- der wasserlösliche Initiator
- ein Puffer (falls erforderlich; zur Steuerung des pH-Wertes)

Harkins und Smith/Ewarth [15] waren die ersten, die den Mechanismus und die Kinetik der Emulsionspolymerisation beschrieben haben. Ihre grundlegende Systemvorstellung, die sich bewährt hat, zeigt die Abbildung 2.1. Das Polymerisationssystem besteht am Anfang der Reaktion (Stadium I, siehe Abbildung 2.1) aus 4 Phasen: Wasser, emulgierte Monomertropfchen, monomergefüllte Mizellen und Polymer/Monomerpartikel, die durch adsorbierten Emulgator stabilisiert sind.

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit während des gesamten Prozesses  $V_{br}$ , gemessen im Massenumsatz des Monomers pro Sekunde, wird berechnet aus der Monomerkonzentration in den Polymerpartikeln  $C_p$ , der durchschnittlichen Anzahl der freien Radikale pro Partikel  $\bar{n}$ , der Molmasse des Monomers  $M_0$ , der Gesamtanzahl der Partikel im Reaktorvolumen (diskrete und kontinuierliche Phasen)  $N_{cr}$ , der Avogadrokonstante  $N_A$  [4]:

$$V_{br} = \frac{dm_M}{dt} = - \frac{k_p C_p \bar{n} M_0 N_{cr}}{N_A} \quad (2.1)$$

Kinetisch lassen sich drei Stadien unterscheiden (Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2) [16].

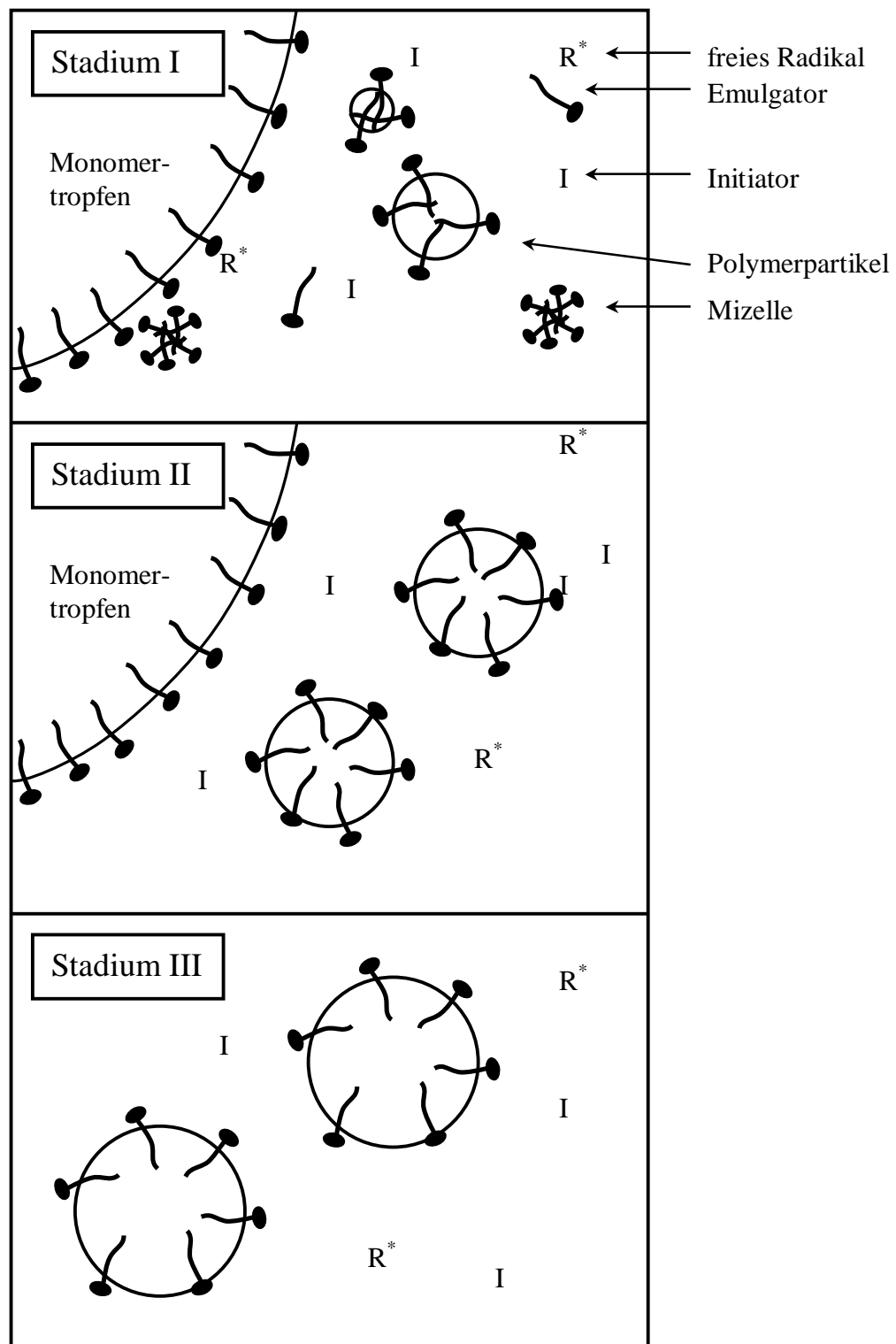
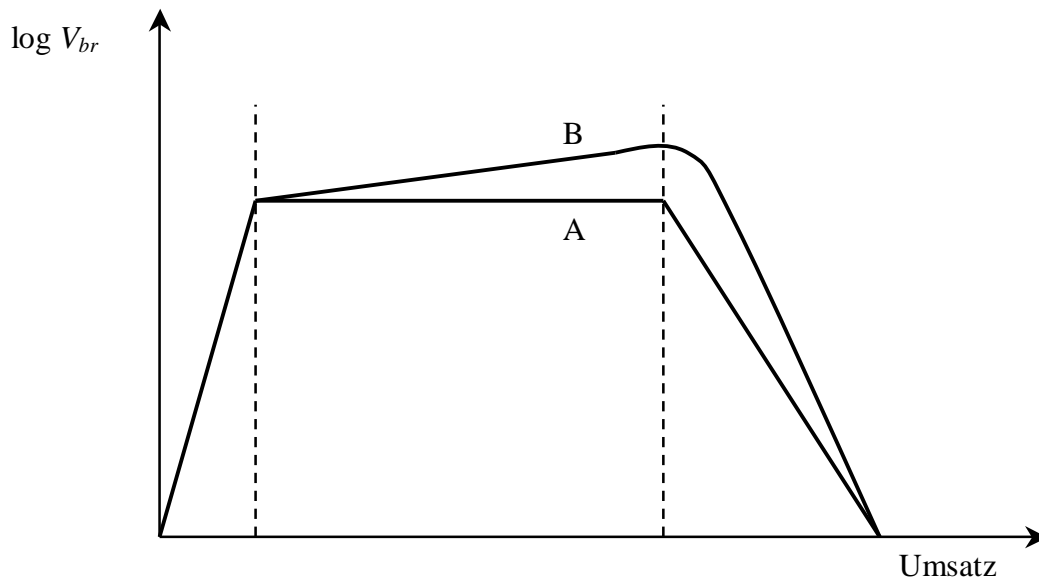


Abbildung 2.1: Drei Stadien der *ab initio* fortschreitender Emulsionspolymerisation



**Abbildung 2.2: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $v_{br}$  als Funktion des Umsatzes während der drei Zeitphasen einer Emulsionspolymerisation [17]. A: ohne Trommsdorff-Norrish-Effekt; B: mit Trommsdorff-Norrish-Effekt.**

In der ersten, relativ kurzen Zeitphase findet die Partikelnukleierung statt. Das Modell der *mizellaren* Nukleierung, welches für stark hydrophobe Monomere (z.B. Styrol, n-Buthylmethacrylat) gilt, beschreibt die Teilchenbildung durch Eintritt eines Radikals (primäre Radikale, Oligomerradikale) in die mit Monomer gefüllte Mizelle. Im Falle eines mehr wasserlöslichen Monomers (z.B. Vinylacetat, Acrylnitril, Methylacrylat) findet eine *homogene* Nukleierung statt, wobei die durch Lösungspolymerisation gebildeten Oligomerradikale unlöslich werden und ausfallen.

Die ausgefallenen Oligomerradikale werden durch Anlagerung von Tensidmolekülen stabilisiert und bilden die Keime der wachsenden Polymerteilchen. Im Löslichkeitsbereich des Monomeren von 15 bis 290 mmol/l (z.B. Vinylchlorid, Methylmethacrylat) stehen die beiden Nukleierungsmechanismen in Konkurrenz [18]. Der Nukleierung folgt die schnelle Koagulation der entstandenen kleinen Teilchen mit Durchmessern  $< 10$  nm, hervorgerufen durch ihre kleine Koagulationsenergiebarriere [19,20,21]. Dieser Prozess führt zu stabilen größeren Teilchen, deren Durchmesser durch die Art und Konzentration des eingesetzten Emulgators und den pH-Wert des Mediums bestimmt wird. In Phase I steigt  $V_{br}$  kontinuierlich an. Das Wachstum und

die damit verbundene Vergrößerung der Oberfläche der Latexteilchen erfordert zu deren Stabilisierung eine immer größere Menge an Emulgatormolekülen.

Das zweite Stadium tritt ein, wenn der freie Emulgator für die Stabilisierung der wachsenden Polymer/Monomerpartikel verbraucht wurde und keine weitere Partikelnukleierung stattfinden kann. Die Polymerisationsgeschwindigkeit, die der Teilchenzahl proportional ist, wird konstant. Die diffusionskontrollierte Kettenabbruchgeschwindigkeit wird wegen der zunehmenden Viskosität im Polymerpartikel verlangsamt und die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit steigt am Ende der 2. Zeitphase an (Trommsdorf-Norrish-Effekt). Die Abwesenheit dieser Geschwindigkeitsbeschleunigung (Fall A) wird im Falle kleiner Teilchen (<50 nm) und niedriger Initiatorkonzentrationen beobachtet [15,22].

Zum Ende der Polymerisation tritt eine Verarmungsphase (Phase 3) ein. Das noch in den Partikeln vorhandene polymerisierbare Monomer wird verbraucht und die Bruttogeschwindigkeit nimmt ab.

### **2.1.2 Halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation**

Die halbkontinuierliche Zulaufemulsionspolymerisation umfasst zwei Grundstadien: Saat- und Zulaufpolymerisation. Diese *semibatch* - Technik wird verwendet, um z.B. Polymerpartikel mit einer Kern-Schale-Struktur zu erhalten, indem in der Saat und im Zulauf verschiedene Monomere eingesetzt werden. Die vorgelegte Saat bildet den Kern des wachsenden Teilchens, wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit und folglich die Partikelvergrößerung schneller als die Monomerdiffusion in die Partikel hinein sind. Als Saat können nicht nur Polymerlatizes, sondern auch dispergierte anorganische Teilchen eingesetzt werden [10,23,24]. Die mit dieser Methodik erhaltenen Dispersionen werden dank ihrer interessanten Eigenschaftsprofile als Farben und organische Trübungsmittel, als Kunststoff-modifikatoren und Biomolekülträger eingesetzt. Des Weiteren ist diese Polymerisationstechnik auch der bequemste Weg zur Herstellung der dispergierten Partikel, deren Durchmesser im Bereich zwischen den Teilchengrößen liegt, die durch direkte Emulsionspolymerisation (200-500 nm) und Suspensionspolymerisation (0.001-1 cm)

erhalten werden können [25]. Halbkontinuierliche Copolymerisationen mit niedriger Zulaufgeschwindigkeit der Monomere bieten auch im Falle statistischer Copolymere die Möglichkeit, Partikel mit räumlich gleichmäßig verteiltem Copolymer herzustellen. Im Falle der Batchcopolymerisation von Monomeren mit stark unterschiedlichen Copolymerisations-parametern wird nämlich beobachtet, dass der Anteil des reaktionsfähigeren Monomers im Copolymer im Partikelinneren höher als im Copolymer der äußeren Teilchenschichten ist [15].

### 2.1.3 Problem der Zweitpartikelnukleierung

Kontrolliertes Wachstum der Saatpartikel ist beim Zulauf von zusätzlichem Monomer, Emulgator und Initiator nur dann zu erzielen, wenn die Bildung neuer Polymerpartikel während der Wachstumsphase ausgeschlossen ist, d.h. die Teilchenzahl konstant bleibt.

Laut der Smith-Ewart-Theorie ist der Hauptort der Partikelnukleierung die mit Monomer gefüllte Mizelle [26]. Deshalb muss die Emulgatorkonzentration im Latex während der Zulaufpolymerisation stets unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration liegen, um Mizellenbildung und als Folge die Partikelneubildung nach dem mizellaren Mechanismus auszuschließen. Die Emulgatorkonzentration muss jedoch ausreichend für die Stabilisierung der wachsenden Partikel sein. Für Polymerisationen unter Einsatz konventioneller Monomere und Tenside kann man die für die Stabilisierung notwendige Emulgatorkonzentration den Literaturquellen entnehmen [15,27].

Die kritische Emulgatorkonzentration, oberhalb derer im Reaktionsmedium Mizellen entstehen, lässt sich nach J.E. Vandergaer [25] durch Vergleich der totalen Oberfläche der Polymerpartikel  $O_p$  mit der Oberfläche  $O_e$ , die von allen im Medium, d.h. im Reaktorvolumen  $V_r$ , vorhandenen Emulgatormolekülen bedeckt werden kann, bestimmen. Die Mizellenbildung wird ausgeschlossen, wenn alle Tensidmoleküle, die nicht molekular im Wasser gelöst sind, an der Polymeroberfläche adsorbiert werden. Aus dieser Bedingung folgt für einen Reaktor mit dem Volumen  $V_r$ :

$$O_p \geq O_e \quad (2.2)$$



Die gesamte Partikeloberfläche pro Volumeneinheit der Emulsion zur Zeit  $t$  bei einer Zulaufgeschwindigkeit  $v$  (Volumen pro Zeiteinheit) des Monomers ist gleich:

$$O_p = \frac{6m_s}{\rho_p d_s V_r} \left( \frac{\rho_p v t}{m_s} + 1 \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.3)$$

In der Formel (2.3) ist  $m_s$  die Masse des dispergierten Polymers in der vorgelegten Saat,  $\rho_p$  die Polymerdichte und  $d_s$  der Saatpartikeldurchmesser. Der Partikeldurchmesser zur Zeit  $t$  ist gleich:

$$d = d_s \left( \frac{\rho_p v t}{m_s} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

Die gesamte Polymeroberfläche, die von den Tensidmolekülen bedeckt werden kann, lässt sich aus der Konzentration des Emulgators  $[E]$ , seiner kritischen Mizellenkonzentration  $CMC$  und der Fläche  $a_e$ , die ein einzelnes Emulgatormolekül bei der Adsorption besetzt, berechnen:

$$O_e = N_A a_e ([E] - CMC) \quad (2.5)$$

Aus den Gleichungen 2.2, 2.3, 2.5 ergibt sich für die Emulgatorkonzentration  $[E]$  die Bedingung:

$$[E] \leq \frac{6m_s}{N_A a_e \rho_p d_s V_r} \left( \frac{\rho_p v t}{m_s} + 1 \right)^{\frac{2}{3}} + CMC \quad (2.6)$$

Diese Bedingung ist allein nicht ausreichend, um eine Teilchenneubildung zu verhindern, besonders für den Fall, dass die Nukleierung nach dem homogenen Mechanismus erfolgt. Die zweite Bedingung für kontrolliertes Teilchenwachstum bezieht sich auf die Zahl der zu Beginn des Zulaufstadiums in einem Volumenelement vorhandenen Polymerpartikel. Diese Zahl muss ausreichend groß sein, um die Koagulation aller neuentstehenden, kleinen Teilchen (darunter fallen auch die Oligomerradikale) eher mit den schon vorhandenen Polymerpartikeln als untereinander zu sichern.

K. Schmutzler et al. [24] haben diese kritische Partikelzahl pro Volumeneinheit anhand der kinetischen Gleichungen für rasche Koagulation hergeleitet. Mit der Annahme, dass die Polymerisation nicht innerhalb der neuentstandenen, kleinen Teilchen stattfindet, kann man ihre Zahl  $N_l$  aus dem Monomerumsatz pro Zeiteinheit  $dM/dt$ , dem Teilchenradius  $r_0$  und der Teilchendichte  $\rho_t$  bestimmen:

$$\left( \frac{dN_1}{dt} \right)_0 = \frac{3}{\pi r_0^3 \rho_t} \frac{dM}{dt} \quad (2.7)$$

Die gebildeten primären Teilchen haben wegen ihrer geringen Größe eine niedrige Energiebarriere der Koagulation und ihre Zahl nimmt sowohl durch Aggregation untereinander (Gleichung 2.8) als auch mit den schon vorhandenen Polymerpartikeln (Aggregaten) (Gleichung 2.9) [24,28] ab:

$$-\left( \frac{dN_1}{dt} \right)_1 = 8\pi D_1 r_0 N_1^2 w_{11} = k_{11} N_1^2 \quad (2.8)$$

$$-\left( \frac{dN_1}{dt} \right)_2 = 4\pi (D_1 + D_2) r N_1 N_2 w_{12} = k_{12} N_1 N_2 \quad (2.9)$$

In den Gleichungen 2.8 und 2.9 sind  $D_1$ ,  $D_2$  die Diffusionskoeffizienten der primären Partikel und Aggregate;  $r_0$  - Radius der primären Partikel;  $r$  - der effektive Radius,  $w_{11}$  und  $w_{12}$  - Funktionen der Partikel-Partikel- und Partikel-Aggregat-Wechselwirkungen,  $N_2$  - die Zahl der Aggregate (die Zahl der vorgelegten Saatpartikel).  $k_1$  stellt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der primären Partikel untereinander dar und  $k_2$  die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von Partikeln mit bereits gebildeten Aggregaten. Die Funktionen  $w_{11}$ ,  $w_{12}$  und der effektive Radius  $r$  werden mittels der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) hergeleitet [24]. Die DLVO-Theorie beschreibt die kolloidale Stabilität der hydrophoben Teilchen als eine Bilanz der anziehenden London-Kraft und der repulsiven Coulomb-Kraft der geladenen Doppelschichten an den Partikeloberflächen [29,30].

Für den stationären Zustand gilt:

$$\left( \frac{dN_1}{dt} \right)_0 = \left( \frac{dN_1}{dt} \right)_1 + \left( \frac{dN_1}{dt} \right)_2 \quad (2.10)$$

Kontrolliertes Wachstum der Aggregate kann erzielt werden, wenn die primären Partikel bevorzugt mit den Aggregaten koagulieren:

$$\left( \frac{dN_1}{dt} \right)_1 < \left( \frac{dN_1}{dt} \right)_2 \quad (2.11)$$

Oder:

$$N_1 k_{11} / k_{12} < N_2 \quad (2.12)$$

Nach dem Einsetzen der Gleichungen 2.7 bis 2.9 in 2.11 ergibt sich die kritische Partikelzahl pro Volumeneinheit, oberhalb derer ein kontrolliertes Partikelwachstum stattfinden kann zu

$$N_2 > \left( \frac{3k_{11}}{8\pi k_{12} r_0^3 \rho_t} \frac{dM}{dt} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

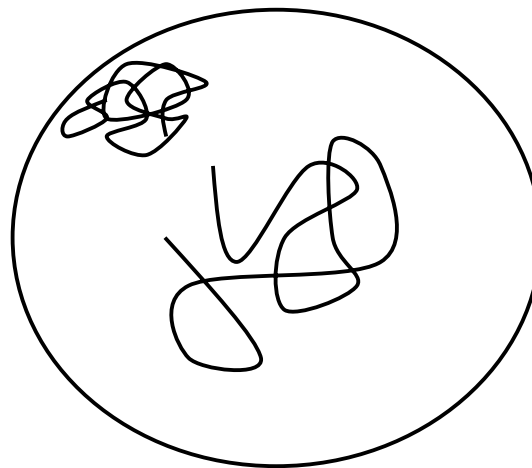
Bedingung 2.13 wurde experimentell anhand der Semibatch-Polymerisationen von Vinyl-acetat, Styrol und Methylmethacrylat überprüft [10,23,24].

### 2.1.4 Inhomogenitäten in den Polymerpartikeln

Die Frage der möglichen räumlichen Inhomogenität in den Polymerpartikeln ist auch für eine Emulsionshomopolymerisation von primärer Bedeutung, wenn wir die Wachstumskinetik der Polymerteilchen modellieren und verstehen möchten. Die meisten vorhandenen mechani-stischen Theorien und Modelle über die Kinetik der Partikelentstehung und des Wachstums gehen von der kompletten Homogenität der Verteilung der Reaktionsspezies innerhalb der Teilchen [4] aus. Versteht man die physikalische Chemie der Entstehung der Inhomogenität bei einer Homopolymerisation, kann man dieses Wissen für Design und Kontrolle der Partikelmorphologie weiterverwenden, z.B. bei der Herstellung der Coatings-Dispersionen. Um gezielt die Partikel mit einer inhomogenen inneren Struktur zu erhalten, verwendet man thermodynamische und kinetische Kontrolle.

Thermodynamisch lässt sich die Partikelstruktur durch begrenzte Polymermischbarkeit und unterschiedliche Oberflächenspannungen an den Phasengrenzen kontrollieren, was natürlich nur im Falle des Einpolymerisierens der unterschiedlichen Monomere in die Partikel möglich ist. Dadurch lässt sich ganz breite Palette der verschiedenen

Partikelmorphologien herstellen, die sich von Kern-Schale bis zu Halbmond- und Schneemannstruktur erstreckt [3,31,32]. Es sei erwähnt, dass es selbst bei einer Homopolymerisation einen geringen thermodynamischen Effekt der unterschiedlichen Entropie der Polymerketten am Rande und im Zentrum der Partikel gibt, der einen leichten Gradienten der Polymerkonzentration in die Richtung des Teilchenkerns hervorrufen kann [4,33] (siehe Abbildung 2.3). Die kleinere Entropie des Makromoleküls an der Grenze mit Wasserphase ist durch die Begrenzung der Bewegungsfreiheit in Richtung der Wasserphase zu erklären. Dadurch wird die Monomerkonzentration am Rande des Partikels etwas höher sein, wenn im Partikel auch keine Diffusionsbarrieren für das Monomer vorhanden sind. Man bezeichnet diesen Tatbestand als „repulsive-wall“ Effekt.

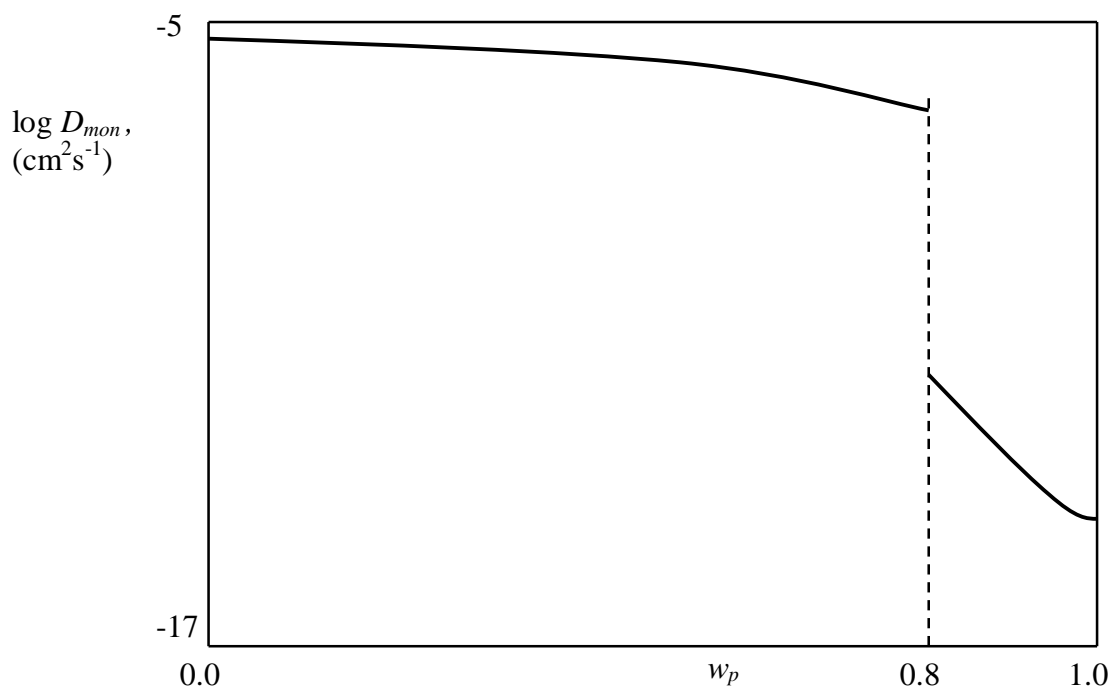


**Abbildung 2.3: Der „repulsive-wall“ Effekt, wodurch vom Polymerelement die Lokalisierung im Kern des Partikels bevorzugt wird**

Kinetische Kontrolle der Partikelstruktur tritt in Kraft, wenn z.B. die Geschwindigkeit der Diffusion der Reaktionspezies langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit ist.. Diffusionsbarriere wird entweder künstlich durch die Vernetzung des Polymers in den Teilchen oder durch die schnellere Polymerisation verglichen zu Monomerdiffusion hervorgerufen [34].

Kinetische Partikelstruktur-Kontrolle lässt sich besonders gut in der halbkontinuierlichen monomerarmen Emulsionspolymerisation realisieren. Es wird

erwartet, dass für die bestimmten Monomere der Reaktionsort am Rande des Partikels lokalisiert wird. Diese kinetische Inhomogenität lässt sich dann auf zwei mögliche Ursachen zurückführen. Sie kann durch die verlangsamte Monomerdiffusion in den Partikel hinein, sowie im Falle der verglichen zu Wachstumskonstante beachtlichen Austrittsgeschwindigkeit des Radikals aus dem Partikel in Abwesenheit der Kettenübertragungsreaktion zustande kommen [4]. Eine Diffusionsbarriere kann für das ins Teilchen hineinströmende Monomer z.B. im Fall des unter Reaktionsbedingungen glasig erstarrten Polymers vorliegen. Sollte der Polymermassenanteil  $w_p$  in den wachsenden PMMA-Partikeln bei 50°C unter 0.8 fallen, erfolgt der Glasübergang und somit der Abfall des Monomerdiffusionskoeffizienten  $D_{mon}$  auf den 1000-fach kleineren Wert (siehe Abbildung 2.4) [35].



**Abbildung 2.4:** Monomerdiffusionskoeffizient  $D_{mon}$  als Funktion des Massenanteils von PMMA in der MMA-PMMA-Lösung bei 50°C gemessen mittels Puls-Feld-Gradient NMR [36]

Sollte die Monomerdiffusion langsamer als sein Verbrauch durch Polymerisation sein, erfolgt ein „schichtartiges“ Wachstum des Partikels. Man könnte den Querschnitt derartig synthetisierten Partikel mit einem Baumstammquerschnitt vergleichen, wo die äusseren Polymerschichten aus dem zeitlich später zugegebenen Monomer aufgebaut

sind, man siehe hierzu die veranschaulichten Transmissionsmikroskopie-Bilder der Querschnitte der Partikeln in den Arbeiten von Keusch et al. [33,37] In ihren Arbeiten wurde die resultierende Partikelmorphologie der halbkontinuierlichen Polymerisationen von Methylmethacrylat und Styrol untersucht, deren Polymere Glasstemperaturen oberhalb des Wassersiedepunkts besitzen. Um einen Kontrast zwischen der Saat- und Zulaufpolymer herzustellen, nutzten die Forscher polymerisierbare Tracer. Sie setzten beim Zulauf in kleiner Menge Butadien als Comonomer ein. Anschließend wurden die ungesättigten Butadieneinheiten mittels des Osmiumtetroxides gefärbt und die ultradünnen Schnitte der Latexteilchen wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Ausgeprägte Kern-Schale-Strukturen wurden festgestellt.

In den Experimenten von M. Winnik et al. [38] wurde die Interdiffusion zwischen Saat- und Zulaufpolymer mit Hilfe des strahlungslosen Energietransfers zwischen dem in die Saatpartikel einpolymerisierten Donor und dem im Zulauf zugegebenen Akzeptor beobachtet. Eine deutliche Durchmischung zwischen Saat- und Zulaufpolymer wurde nur dann beobachtet, wenn die Saatpartikel über eine längere Zeit mit dem Monomer des Zulaufs gequollen wurde. Die langsame Monomerzugabe in der Zulaufphase führte zur Bildung einer Kern-Schale-Struktur. Im Falle einer *oberhalb* der Glasstemperatur liegenden Polymerisationstemperatur wird entsprechend eine viel höhere Homogenität im Aufbau der wachsenden Teilchen erwartet.

Die wesentlichen Parameter, die die Monomer/Polymerverteilung innerhalb des wachsenden Partikels bei einer semibatch-Technik und der kinetischen Kontrolle bestimmen, sind: die Reaktionstemperatur und die Glasstemperatur des Polymers, die Art der Monomerzugabe, die Konzentration und die Verteilung der Radikale im Partikel, die Partikelgröße und die Charakteristiken der Emulgatorschicht.

Die Experimente von M. Winnik et al. [38] zeigen, dass neben dem Polymer-Glasstemperatur die Zulauftrate des Monomers eine weitere, die Partikelmorphologie bestimmende, Größe darstellt. Es liegt auf der Hand, dass mit steigender Monomerkonzentration in den äußeren Partikelschichten der negative Konzentrationsgradient (die treibende Kraft der Diffusion) des Monomers von aussen

in das Partikelinnere höher wird. Mit steigendem Konzentrationsgradienten soll nach dem 1. Fickschen Gesetz die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers linear zunehmen. Je höher also die Zulauftrate des Monomers ist, desto stärker ist die Durchdringung des Saat- und Zulaufpolymers. Jedoch wird dieses Diffusionsbild einerseits durch die von außen nach innen wachsende segmentale Dichte der Polymermatrix (fallender Diffusionskoeffizient des Monomers) und andererseits durch die von der Monomerkonzentration linear abhängige Polymerisation erschwert.

Die Konzentration und die Verteilung der Radikale im wachsenden Teilchen bestimmen neben der Monomerkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit am jeweiligen Ort des Polymerpartikels. Eine Wirkung der Emulgatorschicht auf die Radikalkonzentration im Teilchen kommt nur dann in Frage, wenn die Diffusion der Makroradikale aus der wässrigen Phase durch die Emulgatorschicht erschwert wird. Dieser Fall tritt ein, wenn z.B. eine gleichzeitig elektrostatische und sterische Stabilisierungsart einsetzt. So hat D.H. Napper et al. [39] bei der Untersuchung der Vinylacetatpolymerisation eine starke Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit beim Einsatz einer relativ zur Partikelgröße dicken Stabilisierungsschicht aus Polyethylenoxidentketten beobachtet.

In Tabelle 2.1 sind die zwei extremen Fälle der Monomerverteilung in einem wachsenden Polymerteilchen in Abhängigkeit der oben erwähnten Parameter der kinetischen Struktur-Kontrolle für die halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation dargestellt.

**Tabelle 2.1 Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Verteilung des Monomers in den wachsenden Partikeln bei einer halbkontinuierlichen Homopolymerisation**

<b>Polymerreicher Kern - monomerreiche Schale</b>	<b>Homogene Verteilung des Monomers im Partikel</b>
Reaktionstemperatur kleiner als die Glastemperatur des Polymers	Reaktionstemperatur höher als die Glastemperatur des Polymers
Niedrige Monomerzulaufgeschwindigkeit	Hohe Monomerzulaufgeschwindigkeit
Hohe Radikalkonzentration im Partikel	Niedrige Radikalkonzentration im Partikel

Die quantitative Erfassung des Einflusses der Polymerisationsbedingungen auf die sich bildende Morphologie der Partikel ist bis jetzt eine Herausforderung bei der Untersuchung der Semibatchemulsionspolymerisation, obwohl es schon vereinfachte Theorien gibt, die die Partikelwachstumskinetik im Falle des am Rande der Teilchen lokalisierten Polymerisationsortes treffend beschreiben [40,41,42].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Glasstemperatur des Polymeren auf die Partikelquellung durch das Monomer untersucht. Zur Vereinfachung wurden vergleichbare Rezepturen und Monomerzulaufgeschwindigkeiten bei allen Polymerisationen gewählt.



## 2.2 Anwendung von Förster-Energietransfer zur Analyse der Partikelstruktur

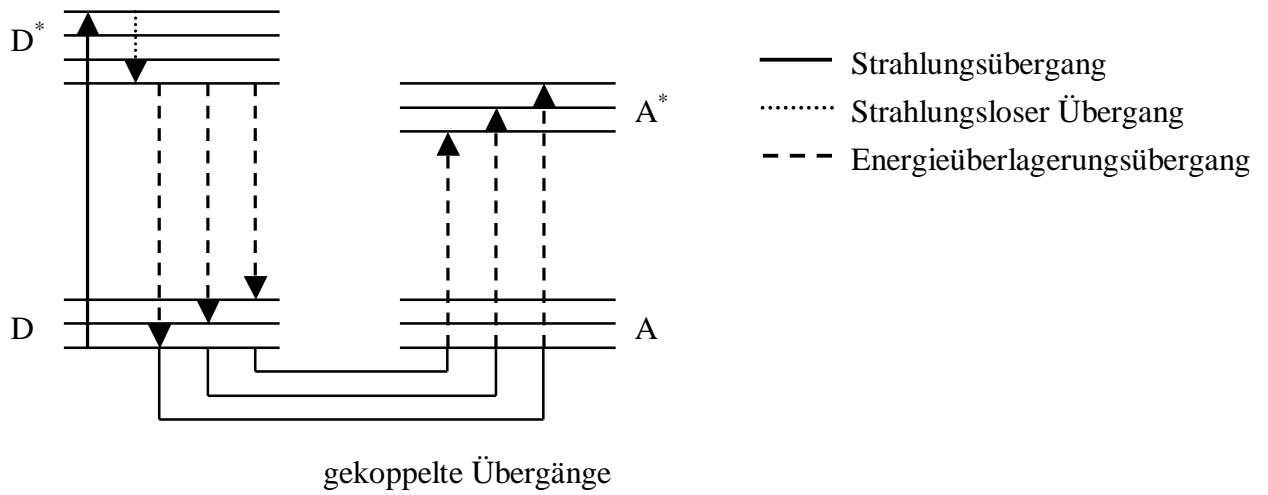
Ein Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand (Donor) kann seine Anregungsenergie an ein anderes Molekül (Akzeptor) übertragen, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden [43]:

1. Das Donormolekül muss zur Fluoreszenz befähigt sein.
2. Das Emissionsspektrum des Donors muss eine ausreichende Überlappung mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors aufweisen.
3. Der Abstand zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül darf 5-6 nm nicht übersteigen.

Bei der Übertragung der Anregungsenergie fällt das angeregte Donormolekül  $D^*$  in den Grundzustand zurück, während das Akzeptormolekül in den elektronisch angeregten Zustand angehoben wird:



Der strahlungslose Energietransfer beruht auf der direkten Wechselwirkung der elektronischen Systeme der Donor- und Akzeptormoleküle. Die in den Transfer involvierten gekoppelten Übergänge besitzen die gleiche Energiedifferenz (Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.5: Vereinfachtes Jablonsky-Diagramm zur Veranschaulichung des strahlungslosen Energietransfers. D : angeregter Donor, A: Akzeptor**

### 2.2.1 Distanzbestimmung auf der Nanometerskala mittels Försterenergietransfers

Theodor Förster [44] formulierte unter Annahme eines dominanten Anteils der Dipol-Dipolwechselwirkung für die strahlungslose Energieübertragung die Geschwindigkeits-konstante  $k_T$ :

$$k_T = \frac{1}{\tau_d R_{AD}^6} \left\{ \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \phi_d}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty \frac{F_d(\tilde{\nu}) \varepsilon_a(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \right\} \quad (2.15)$$

$\phi_d$  ist die Quantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors,  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels,  $N_A$  die Avogadrosche Zahl,  $\tau_d$  die Lebenszeit des Donors bei Abwesenheit des Akzeptors,  $F_d(\tilde{\nu})$  ist die Fluoreszenzintensität des Donors im Wellenzahlbereich  $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ ,  $\varepsilon_a(\tilde{\nu})$  ist der Extinktionskoeffizient des Akzeptors bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ .  $\kappa^2$  ist der Orientierungsfaktor, der die Abhängigkeit der Energietransferwahrscheinlichkeit von der gegenseitigen Orientierung der Dipole beschreibt. Im Falle einer statistischen Verteilung von Donor- und Akzeptormolekülen und unter der Annahme ihrer Immobilität während der Donorlebenszeit ist  $\kappa^2 = 2/3$  [45]. Das Integral in Gleichung 2.15 wird als Überlappungsintegral bezeichnet. Der Abstand  $R_{AD}$  steht in Gleichung 2.15 in der sechsten umgekehrten Potenz, da die Geschwindigkeitskonstante  $k_T$  dem Sinn nach der Energieübertragungswahrscheinlichkeit entspricht. Die Gleichung 2.15 lässt sich wie folgt umschreiben:

$$k_T = \frac{1}{\tau_d} \left( \frac{R_0}{R_{AD}} \right)^6 \quad (2.16)$$

Der so genannte Försterradius  $R_0$  ist der kritische Abstand, bei dem strahlungsloser Energietransfer und spontane Deaktivierung gleich schnell ablaufen.  $R_0$  liegt zwischen 1 und 4 nm [44]. Eine oft bestimmte Größe ist die Energietransfereffizienz  $E$ , die das Verhältnis zwischen den von den Donormolekülen absorbierten Photonen zu den an die Akzeptormoleküle übertragenen Photonen darstellt [46]:

$$E = \frac{k_T}{\tau_d^{-1} + k_T} \quad (2.17)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.16 in Gl. 2.17 lässt sich  $E$  in Abhängigkeit von  $R_{AD}$  beschreiben:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R_{AD}^6} \quad (2.18)$$

Die Gleichungen 2.15-2.18 gelten für den Fall, dass der Donor-Akzeptor-Abstand fixiert ist. Wenn aber die Donor- und Akzeptormoleküle eine räumliche Abstandsverteilung besitzen, ist die gemessene Energietransferrate ein über diese räumliche Verteilung gemittelter Wert.

Bei einem fixierten Donor-Akzeptorabstand wird eine monoexponentielle Abklingkurve (Decay) der Donorfluoreszenz beobachtet, da nur eine, durch diesen Abstand bestimmte, Lebenszeit des Donors vorliegt. Sind die Abstände zwischen den beiden Farbstoffarten verteilt, weicht der Decay von der monoexponentiellen Form ab und lässt sich für eine viskose homogene Lösungen der Fluorophore (Anregung durch  $\delta$ -Puls) wie folgt beschreiben [47]:

$$I_D(t) = I_D^0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - A_2 \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} \right] \quad (2.19)$$

In Gleichung 2.19 stellt der Energietransferparameter  $A_2$  das Verhältnis der über die ganze Lösung gemittelten Akzeptorkonzentration  $[A]$  zur kritischen Akzeptorkonzentration  $A_0$  dar:

$$A_2 = 2\gamma = \frac{2[A]}{A_0} \quad (2.20)$$

$A_0$  gibt die Konzentration wieder, bei der sich im Mittel ein Akzeptormolekül in einer Kugel des Radius  $R_0$  um jedes Donormolekül befindet, und kann wie folgt berechnet werden:

$$A_0 = \frac{3000}{2\pi^{3/2} N_A R_0^3} \quad (2.21)$$

Der Försterradius wird in der Gleichung 2.21 in der Einheit [cm] eingesetzt.

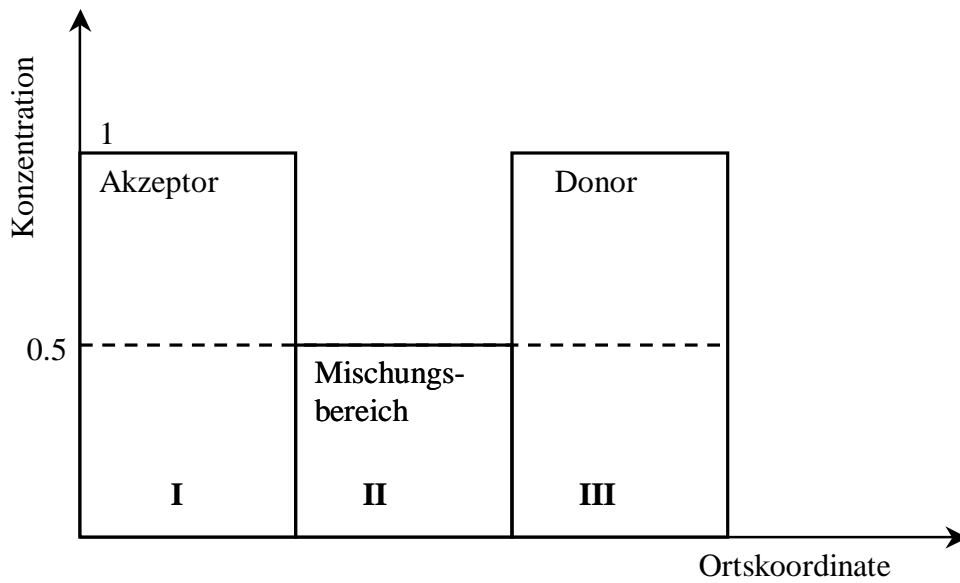
### 2.2.2 Charakterisierung von Polymerdispersionen mittels NET

Dank der strengen Abhängigkeit vom Donor-Akzeptorabstand wurde der strahlungslose Energietransfer erfolgreich zur Verfolgung der Interdiffusion von gelabelten Polymerketten bzw. niedermolekularen Fluoreszenzsonden während der Koaleszenz von Latexpartikeln eingesetzt [5,47,48,49,50]. Ein Anwendungsbeispiel ist die Untersuchung der PMMA-Partikelquellung durch das bei einer Zulaufpolymerisation zugegebene Monomer [38], die in Abschnitt 2.1.4 diskutiert wurde. Bei vielen dieser Experimente wurden zu Beginn die Donor- und Akzeptormoleküle räumlich getrennt vorgelegt und anschließend ihre gegenseitige Durchmischung beobachtet. Unter diesen Umständen trifft die Bedingung der homogenen räumlichen Tracer-Verteilung allerdings nicht zu und Gl. 2.19 kann nicht mehr zur Beschreibung der Fluoreszenzabklingkurven des Donors eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurden zuerst von M.Winnik et al. [47] und später auch von anderen Forschern [51] Modelle zur Beschreibung des Energietransferverlaufs bei einer inhomogenen Verteilung der Sonden im System entwickelt. Das vereinfachte Modell von M.Winnik [23] setzt voraus, dass in einem solchen System drei Bereiche vorliegen (siehe Abbildung 2.6).

Aus dieser Einteilung folgt, dass sich die Abklingkurve der Donorfluoreszenz für das ganze System aus einem nach Gl. 2.19 definierten Försterterm, der die Donorfluoreszenz im 3. Bereich (siehe Abbildung 2.6) widerspiegelt, und einem monoexponentiellen Term, der die Fluoreszenz der freien Donormoleküle berücksichtigt, zusammensetzt:

$$I_D(t) = B_1 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - A_2 \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1/2}\right] + B_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0}\right] \quad (2.22)$$

Der Koeffizient  $B_0$  in Gleichung 2.22 gibt den Anteil der Fluoreszenz des frei vorliegenden Donors (Akzeptor abwesend) an, der Koeffizient  $B_1$  spiegelt den Fluoreszenzanteil im durchmischten Bereich wider.



**Abbildung 2.6: Vereinfachtes Modell von M. Winnik zur Behandlung der Konzentrationsprofile des Donors und des Akzeptors bei ihrer partiellen Vermischung (Bereich I enthält „freien“ Akzeptor, in Bereich II findet homogene Durchmischung des Donors und Akzeptors statt, in Bereich III befindet sich nur „freier“ Donor)**

Der Anteil des Mischungsbereichs ergibt sich unter der Annahme, dass die Volumina des 1. und des 2. Bereiches gleich groß sind, zu:

$$f_m = \frac{B_1}{B_1 + B_0} \quad (2.23)$$

Bei der Formulierung dieses Modells wurden zwei wesentliche Vereinfachungen zugrundegelegt [51]:

1. In dem Durchmischungsbereich wurde das Konzentrationsprofil der Fluorophore vernachlässigt.
2. Es wurde eine zweifache Verdünnung im 3. Bereich angenommen.

Die in der Arbeitsgruppe von J. Lang et al. durchgeführten Experimenten stehen am Nächsten zum Ziel der vorliegenden Arbeit, die Struktur der Polymerpartikel für die Zulaufs-polymerisation für MMA und BMA und ihrer Copolymere mittels NET zu untersuchen [14,52,53,54]. In ihrer Arbeit liessen die Forscher abwechselnd die Donor- und Akzeptorlösungen im Monomer in den Reaktor zulaufen und nahmen die Abklingkurven der Donorfluoreszenz im fertigen Latex auf. Die Information über den Grad der Farbstoff-durchmischung in den Partikeln haben sie mittels der Anpassung der Decays mit einem Winnikschen Model (Abbildung 2.6) sowie mit einem eigenen Modell, das die sigmoidalen Durchmischungsprofile der Farbstoffe voraussetzt, erhalten. Ihre Ergebnisse für die halbkontinuierliche Homopolymerisationen zeigen, dass im Falle von BMA (niedriges  $T_g$  des Polymers) die vollständige Durchmischung der Farbstoffgruppen im Partikel und im Falle von MMA die Interdiffusion etwa in 30-40 % des mit den Farbstoffen markierten Partikelvolumens stattfindet. Die zwei wesentlichen Unterschiede in der Experimentengestaltung zwischen der Arbeit von J. Lang et al. und der vorliegenden Arbeit bestehen erstens in der Anwendung von den sehr kleinen Mengen an Farbstofflösungen im Zulaufsprozess, um die Farbstoff-Diffusionsprozesse auf der Skala der Gyrationradien der Makromolekule zu beobachten, und zweitens in der Probenentnahme und Auswertung während des Prozesses des Zulaufs. Die Beobachtung von NET während des Zulaufs sollte die Informationen über die Dynamik der Partikelstrukturveränderung geben.

Basierend auf ähnlichen Überlegungen wie bei der Herleitung des Winnikschen Modells (Gleichung 2.22), kann man das Anpassungsmodell noch weiter verbessern, indem man zusätzliche Energietransfer-Terme einbezieht und somit für die Anpassung eine Summe der Funktionen verwendet (Gleichung 2.24). Da es unmöglich ist, die Anpassung mit der unendlichen Zahl der Terme durchzuführen, muss man sich auf die begrenzte Anteil der Terme  $n < 10$  beschränken. Um die Anpassung noch weiter zu vereinfachen, kann man den  $A_i$ -Anpassungsvariablen die Zahlenwerte in den Grenzen des zu erwarteten Akzeptorkonzentrationsprofils geben. Die aus der Anpassung gewonnenen  $B_i$  – Werte sind dann proportional der Donormenge in den Bereichen mit

den Akzeptorkonzentrationen  $A_i$ . Im Falle der ausreichenden Datenqualität sollte aus den Anpassungsergebnissen eine gute Näherung an den tatsächlichen Profilverlauf der Farbstoffe erreicht werden.

$$I_D(t) = \sum_{i=1}^{i=n} B_i \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - A_i \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} \right] + B_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} \right] \quad (2.24)$$

Die Energietransfereffizienz lässt sich auch aus dem Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten des Donors bei kontinuierlicher Bestrahlung in Anwesenheit ( $I_{DA}$ ) und Abwesenheit ( $I_D$ ) des Akzeptors berechnen [55]:

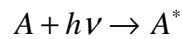
$$E(\gamma) = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = \pi^{1/2} \gamma \exp[\gamma^2] (1 - \operatorname{erf}[\gamma]) \quad (2.25)$$

wobei  $\gamma$  nach der Gleichung 2.20 berechnet wird und  $\operatorname{erf}[\gamma]$  die Fehlerfunktion ist:

$$\operatorname{erf}[\gamma] = \frac{2}{\pi^{0.5}} \int_0^{\gamma} \exp[-x^2] dx \quad (2.26)$$

### 2.2.3 Der Einfluss des strahlenden Energietransfers

Während bei dem vorher diskutierten Mechanismus die Anregungsenergie vom Donor auf den Akzeptor vor dem Eintritt der Donorfluoreszenz stattfindet, werden bei der strahlenden Energieübertragung die vom Donor emittierten Fluoreszenzphotonen durch den Akzeptor absorbiert:



Wegen seiner Abhängigkeit von  $R^{-2}$  ist dieser Mechanismus von weit größerer Reichweite als der strahlungslose Transfer. Experimentell lassen sich folgende Unterschiede zwischen den beiden Mechanismen nachweisen [44], siehe Tabelle 2.2.

**Tabelle 2.2: Experimentelle Unterschiede zwischen dem strahlungslosen und strahlenden Energietransfer**

<b>Parameter</b>	<b>Nichtstrahlender Energietransfer</b>	<b>Strahlender Energietransfer</b>
Lebenszeit des Donors	nimmt ab	unverändert
Volumenabhängigkeit	keine	besteht
Abhängigkeit von der optischen Dichte der Lösung	keine	besteht

Von Y.Wang et al. [56] wurde der Einfluss der strahlenden Energieübertragung auf die Fluoreszenzintensitäten in einem streuenden Medium untersucht. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Anteil des strahlenden Energietransfers mit der Erhöhung der optischen Dichte der Probe und der Länge des Strahlenganges der Donoremission zunimmt. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit der Reabsorption der Donorfluoreszenz durch den Akzeptor von der Größe des nichtstrahlenden Energietransfers abhängig, da der letztere zeitlich früher stattfindet. Ist jedoch der strahlende Energietransfer in einem System signifikant, lassen sich die Anteile der beiden Mechanismen nicht exakt bestimmen [56].

Deswegen wurden in der vorliegenden Arbeit für die Verfolgung des NET die offline-Messungen der Donorfluoreszenzdecays mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenz der stationären Fluoreszenz bevorzugt.



## 3 Gestaltung der Experimente

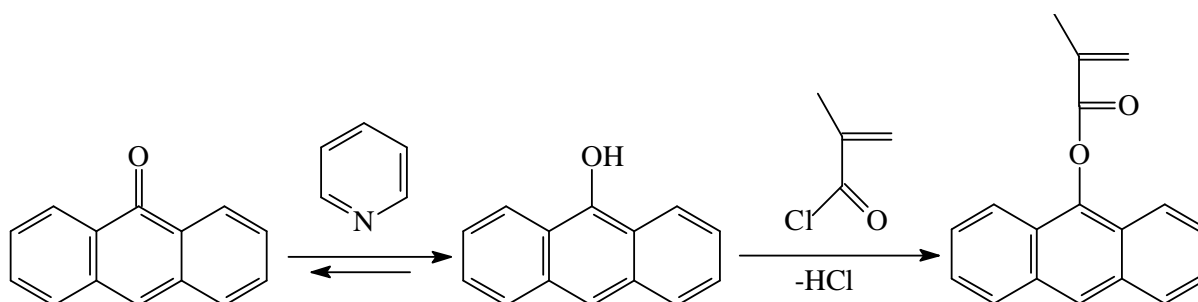
### 3.1 Synthese und Eigenschaften der Fluoreszenzsonden

Das Ziel der Synthesen war es, die geeigneten Fluoreszenzdonor- und Akzeptorhaltigen Monomere auf Methacrylatbasis herzustellen. Derartige Moleküle sind polymerisierbar und wurden in der letzten Zeit häufig zur Untersuchung der Diffusion in Latexfilmen eingesetzt [38,47,5,13]. Ausserdem wurde der Versuch unternommen, ein mit Phenatryl-Gruppe markiertes Tensid herzustellen, um die Sondenverteilungen direkt an dem Partikelrand abzufragen. Wegen der kleinen Ausbeute und vorhandenen Verunreinigungen konnte das erhaltene Tensid jedoch nicht erfolgreich eingesetzt werden.

#### 3.1.1 Herstellung der Farbstoffe

##### 3.1.1.1 9- Anthrylmethacrylat

Das Akzeptor-haltige Monomer 9-Anthrylmethacrylat (AnMA) wurde nach einer in der Arbeit [13] beschriebenen Synthese als Produkt der nukleophilen Substitution des Chloratoms am elektronenarmen Carbonylkohlenstoff des Methacryloylchlorides durch ein 9-Anthryloat-Ion in Anwesenheit von Pyridin hergestellt:

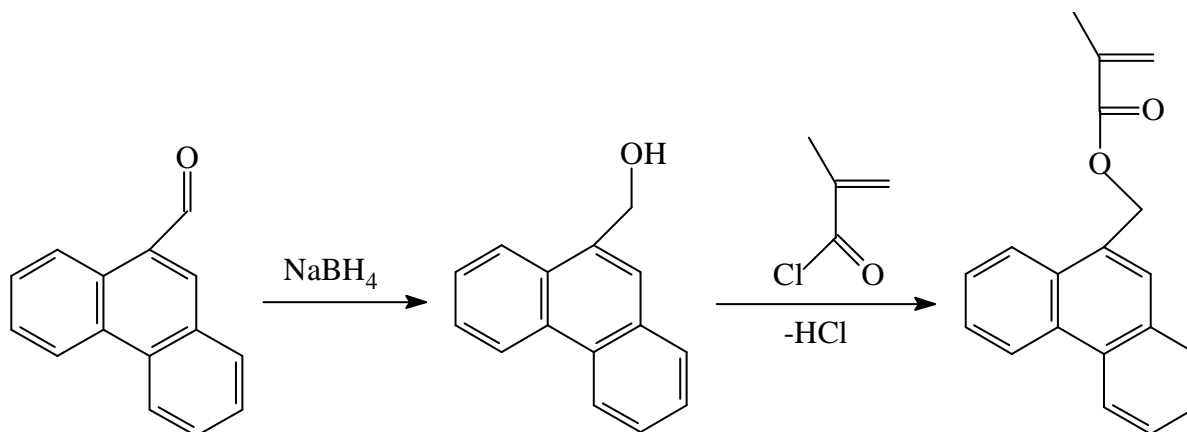


Anthron (24 g, 0.124 mol) wurde in einer Mischung von 90 ml Pyridin und 150 ml trockenem THF bei 35°C unter Stickstoff gelöst und über Nacht gerührt. Zu dieser dunkelorange Lösung wurde tropfenweise Methacryloylchlorid (17 ml, 0.157 mol) im Laufe von 3 h zugegeben. Die trübe gelbe Reaktionsmischung wurde auf 50°C (10 min) erwärmt und dann bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (100 ml) wurde das Rohprodukt zweimal aus der Reaktionsmischung mit Diethylether

extrahiert. Die Etherlösung wurde mehrmals mit 5%-iger HCl, 5%-iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Ethers am Rotationsverdampfer wurde das Produkt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Aldrich) mit Toluol als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als das erste Band von der Säule aufgenommen ( $R_F=0.56$ ) und zweimal in Ethanol umkristallisiert. Die bleichen gelben Kristalle besaßen einen Schmelzpunkt von 139°C. Die Ausbeute betrug 15%. Massenspektrum:  $m/e$  262 ( $M^+$ ), 193, 165, 139, 69. IR-Banden: 1727, 1130  $\text{cm}^{-1}$ . 200-Mhz  $^1\text{H}$  NMR in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.9 (s, 1 H, >CH), 6.66 (s, 1 H, >CH), 7.33-8.30 (m, 9 H, aromatische H).

### 3.1.1.2 9-Phenanthrylmethylmethacrylat

Das Donor-Monomer 9-Phenanthrylmethylmethacrylat (PhMMA) wurde durch eine zweistufige Synthese ausgehend von Phenanthren-9-Carboxaldehyd hergestellt [13]. Als erste Stufe wurde Phenanthren-9-Carboxaldehyd mit NaBH<sub>4</sub> zum 9-Phenanthrylmethanol reduziert. In der zweiten Stufe erfolgte die Veresterung dieses Alkohols mit Methacryloylchlorid.

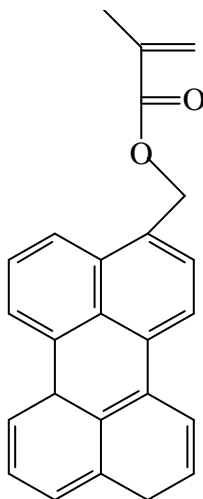


Phenanthren-9-Carboxaldehyd (20 g, 0.10 mol) und NaBH<sub>4</sub> (3 g, 0.08 mol) wurden in 500 ml Methanol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bis zum Siedepunkt des Methanols erwärmt und 3.5 h gerührt. Nach der Abkühlung wurde warmes Wasser (300 ml) zugeben. Die ausgefallenen weißen Kristalle wurden abfiltriert und in Toluol umkristallisiert. Die nadelförmigen farblosen Kristalle ( $S_p=154^\circ\text{C}$ ) wurden im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute der ersten Stufe betrug 95 %. 9-Phenanthrylmethanol (20 g, 0.10 mol) wurde in einer Mischung aus 108 ml trockenem

Et<sub>3</sub>N und 90 ml trockenem THF unter Stickstoff gelöst. Anschließend wurde bei 0°C tropfenweise Methacryloylchlorid (19 ml, 0.2 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (200 ml) wurde das Produkt zweimal mit Diethylether extrahiert, die etherische Lösung mehrmals mit 5%-iger HCl, 5%-iger Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Ethers am Rotationsverdampfer wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Aldrich) mit Toluol als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde als erstes Band eluiert ( $R_F = 0.44$ ) und zweimal in Cyclopentan umkristallisiert. Die weißen flockenartigen Kristalle schmolzen bei 75°C. Die Ausbeute betrug 60%. Massenspektrum:  $m/e$  276 ( $M^+$ ), 191, 165, 69. 200-Mhz <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  1.95 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.5 (s, 1 H, >CH), 5.7 (s, 2 H, COArH<sub>2</sub>), 6.15 (s, 1 H, >CH), 7.5-9.0 (m, 9 H, aromatische H).

#### 3.1.1.3 3-Perylenyl-Methylmethacrylat

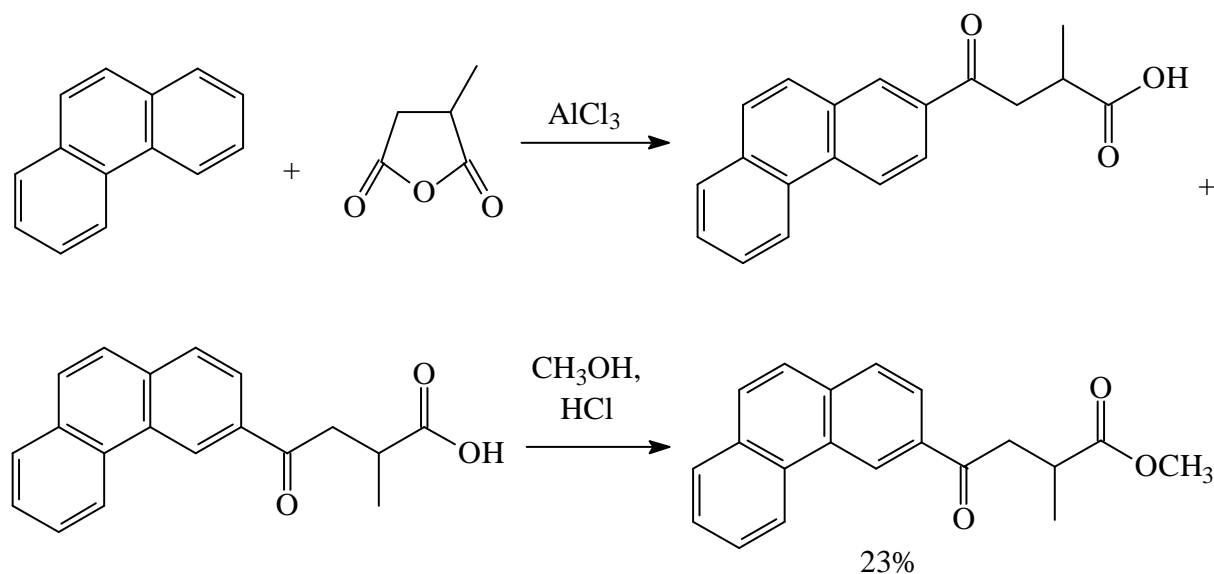
Das weitere verwendete Akzeptor-Monomer 3-Perylenyl-Methylmethacrylat (PeMMA) wurde mit 99% Reinheit als ein fertiges Produkt gekauft.



#### 3.1.1.4 2-methyl-(4-[2]phenanthryl) butyl Na-Sulfat

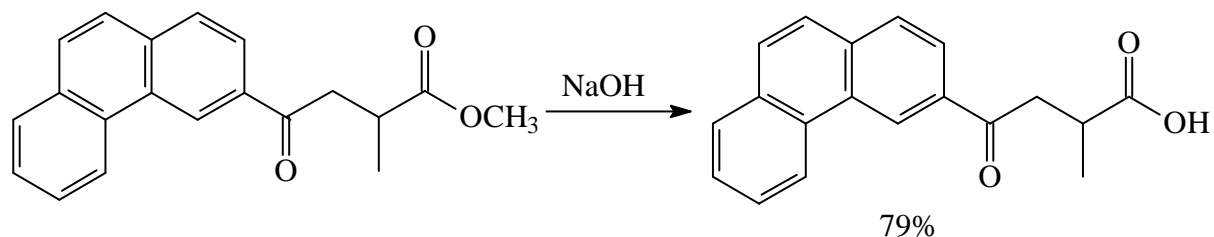
Das mit Donor-Gruppe markiertes Tensid 2-methyl-(4-[2]phenanthryl) butyl Na-Sulfat (PhNaS) wurde in einer unzureichenden Reinheit nach einer 6-stufigen Synthese hergestellt. Die ersten vier Synthesestufen erfolgten im Einklang mit der in [57] beschriebenen Arbeitsweise. Methylbernsteinsäureanhydrid (43 g, 0.38 mol) und Phenanthren (74g, 0.41 mol) wurden in eine eisgekühlte Lösung vom wasserfreien

Aluminium Chlorid (125 g, 0.94 mol) im Nitrobenzol (500 ml) eingebracht (Friedel-Crafts Acylierung). Die erhaltene Suspension wurde über Nacht gerührt. Das Aluminium Chlorid-Komplex wurde mit dem Eis und der konzentrierten Salzsäure zersetzt und das Nitrobenzol wurde mittels der Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde mit einer 10 %  $\text{NaCO}_3$  – Lösung extrahiert und die Lösung filtriert. Die aus der gekühlten Lösung abgeschiedene Mischung der isomeren Säuren wurde auf dem Rotationsverdampfer getrocknet und mit dem Methylalkohol in der Anwesenheit von Salzsäure verestert. Die erhaltene Ester-Mischung wurde in Ethanol (0.5 l) aufgelöst und die Lösung in Kühlschrank gestellt. 2-Methyl-4-oxo-(4-[2]phenanthryl) Butansäuremethylester fiel als erster Niederschlag aus der Lösung aus und wurde in Ethanol-Cyclohexan Mischung umkristallisiert. Die Produktmasse betrug 25.5 g. Die Ausbeute war also 23 % bezogen auf die in Fiedel-Crafts Acylierung eingesetzte Methylbernstein-süreanhydrid-Menge.

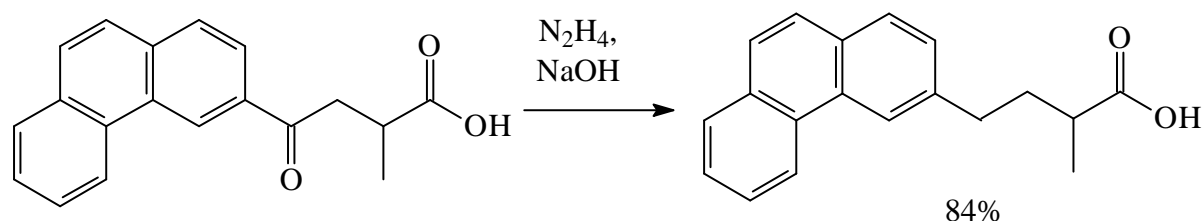


Hydrolyse dieses Esters ergab 19 g der 2-Methyl-4-oxo-(4-[2]phenanthryl)

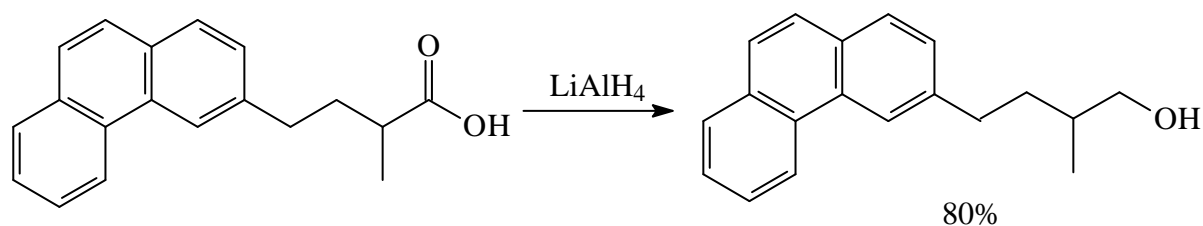
Butansäure:



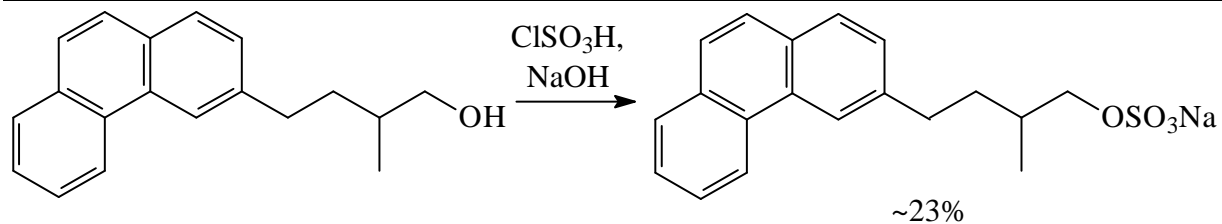
Als nächstes erfolgte die Wolf-Kižner-Reduktion der Keto-Funktion. Die 2-Methyl-4-oxo-(4-[2]phenanthryl) Butansäure (19g, 0.065 mol) wurde in 100 ml Triglykol gelöst und mit dem 3-fachen Überschuss von Hydrazinhydrat in Anwesenheit von NaOH versetzt. Die Reaktion und die Aufarbeitung des Produkts erfolgte entsprechend der gewöhnlichen Arbeitsweise [58]. Der Umsatz betrug etwa 84 %.



Die 2-methyl-4-(4-[2]phenanthryl) Butansäure (15 g, 0.054 mol) wurde anschliessend zu dem 2-methyl-4-(4-[2]phenanthryl) Butanol mittels  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran als Lösemittel reduziert, siehe [58] :



Als die letzte Stufe der Synthese wurde die Chlorsulfonierung der Alkoholfunktion durchgeführt [59]. Das 2-methyl-4-(4-[2]phenanthryl) Butanol (11 g, 0.042 mol) wurde in 50 ml Methylenchlorid aufgelöst und die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  runtergekühlt. Danach mittels einem Tropftrichter wurde die Lösung von Chlorsulfonsäure (5 g, 0.042 mol) in 25 ml Methylenchlorid zugetropft. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur erwärmt und 4 Stunden gerührt. Methylenchlorid wurde mittels dem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde im Wasser gelöst und mit NaOH neutralisiert. Danach wurde das Wasser abdestilliert und der gebliebene Feststoff wurde im Ethanol gelöst und mit dem Aktivkohle entfärbt. Nach dem Entfernen von Ethanol blieben 2.5 g des 2-methyl-4-(4-[2]phenanthryl) butyl Na-Sulfats übrig:

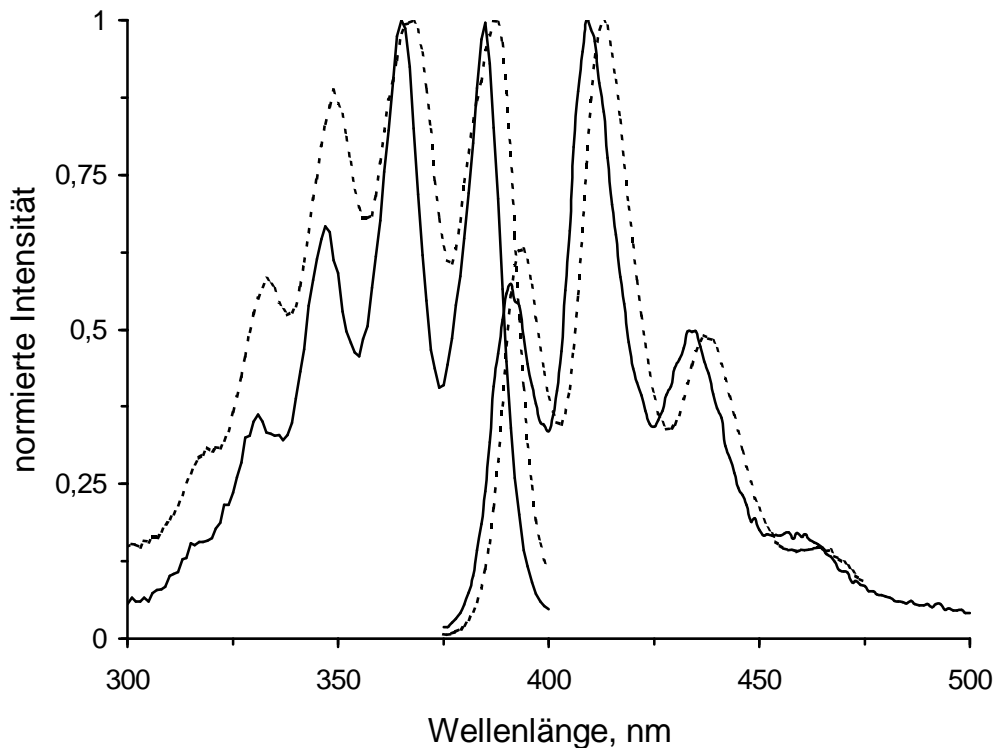


Leider wiesen die 200-Mhz  $^1\text{H}$  NMR Spektren der  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung des des 2-methyl-(4-[2]phenanthryl) butyl Na-Sulfats die Verunreinigungen auf und das Produkt wurde bei den Reinigungsversuchen aufgebraucht.

### 3.1.2 Fluoreszenz der Farbstoffe

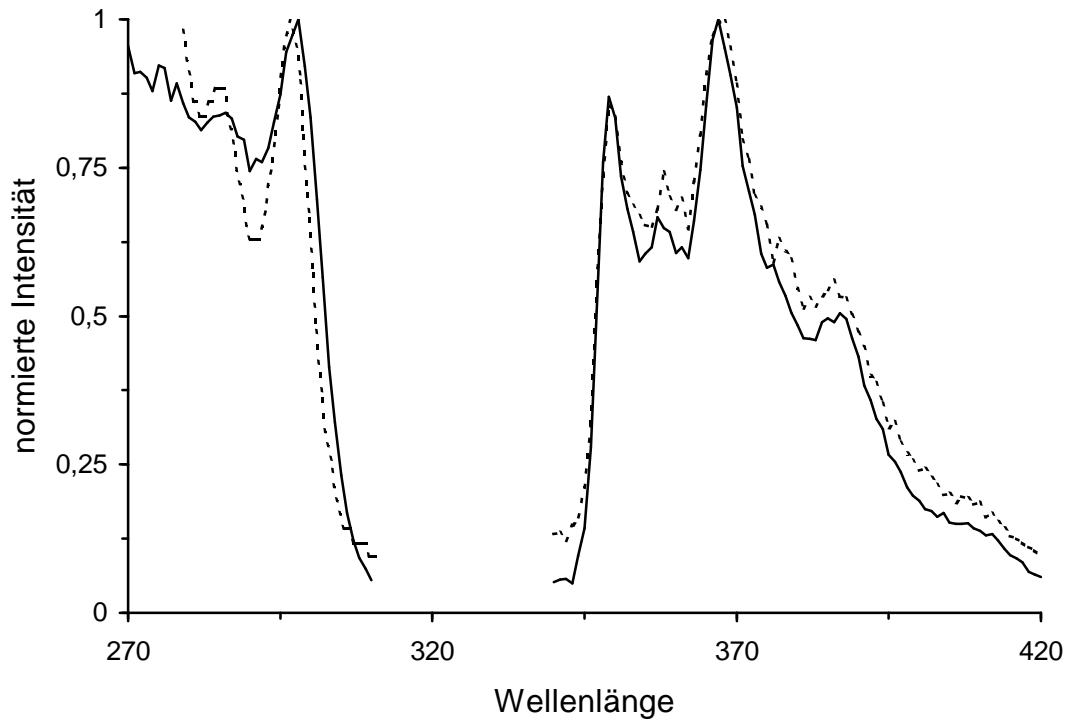
Das **9-Anthrylmethacrylat** lässt sich gut copolymerisieren mit MMA unter den verwendeten geringen Konzentrationen der Farbstoffe verglichen mit dem ungelabelten Monomer ( $< 1\text{ mol } \%$  bezogen auf das konventionelle Monomer). Die Abbildung 3.1 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von AnMA und des MMA-Copolymers mit Anthryl-indiziertem Monomer. Die Anregungs- und Emissionsbanden des Copolymers sind gegenüber den AnMA-Banden zu größeren Wellenlängen verschoben. Dies zeigt, dass die Anknüpfung an die Polymerkette eine Verringerung der Energie des angeregten Zustandes zur Folge hat.

Die wahrscheinlichsten Übergänge sind, wie im Falle des Anthracens, aus dem Vibrationsniveau 0 des Grundzustands auf die Vibrationsniveaus 0 und 1 des angeregten Zustandes. Bei der Emission zeigt sich der 1-0 Übergang als der wahrscheinlichste. Die Fluoreszenzintensitäten der Anthrylgruppen wurden sowohl an der GPC als auch mit der statischen Fluoreszenz bei der stärksten Emissionsband von AnMA bei  $\lambda_{\text{em}} = 410\text{ nm}$  verfolgt.



**Abbildung 3.1 Anregungs- und Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$ ) von 9-Anthrylmethacrylat (—) und des AnMA-MMA-Copolymeren (---), gemessen bei 20°C in THF**

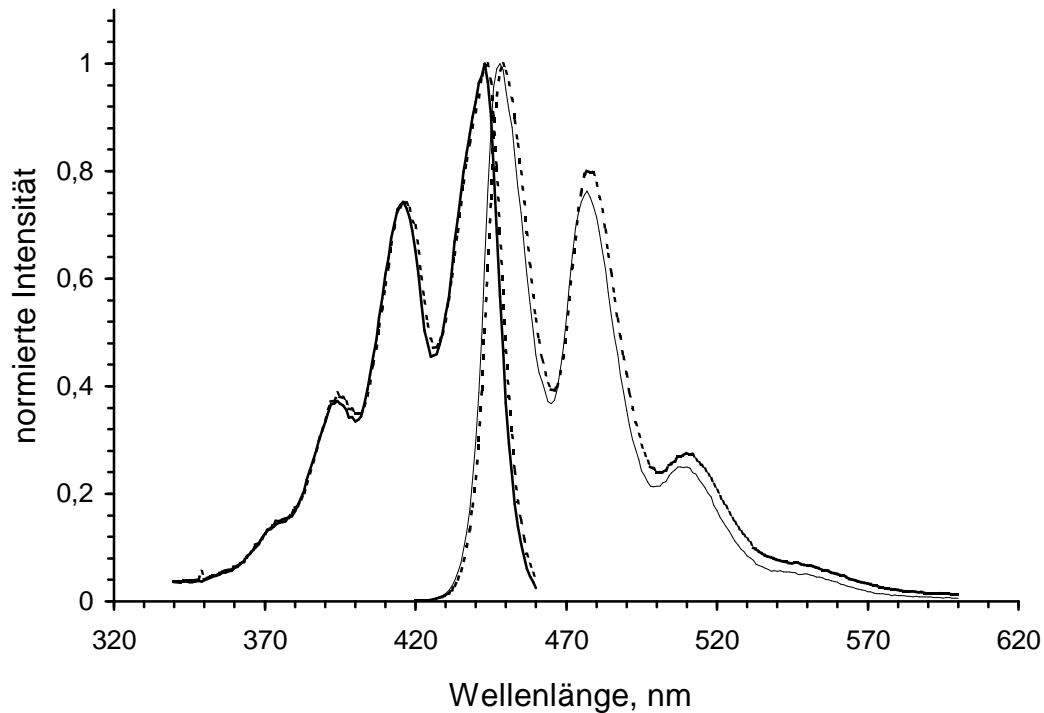
Die Spektren von **9-Phenanthryl-Methylmethacrylat** und dem PhMMA-MMA-Copolymeren sind in der Abbildung 3.2 dargestellt. Die Bandenstruktur der beiden Spektren entspricht der von Phenanthren. Bei allen Experimenten zur Verfolgung des Energietransfers wurde dieses Donor-Akzeptorpaar bei einer Wellenlänge von 296 nm angeregt, die dem 0-0 Übergang zwischen den Vibrationsniveaus des PhMMA entspricht.



**Abbildung 3.2:** Anregungs- und Emissionsspektrum von ( $\lambda_{\text{ex}}=296$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=365$  nm) PhMMA (—) und das Absorptions- und Emissionsspektrum vom ( $\lambda_{\text{ex}}=296$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=365$  nm) PhMMA-MMA-Copolymer (- - -), gemessen bei 20°C in THF

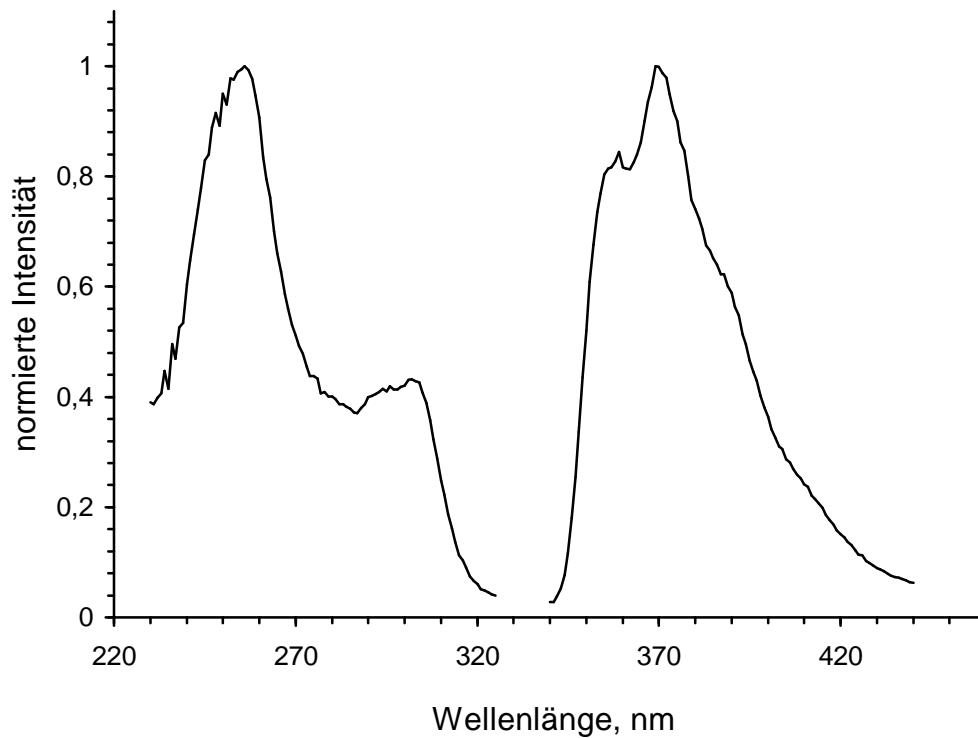
Auch die Spektren des **3-Perylenyl-Methylmethacrylats** und des PeMMA-MMA-Copolymers ähneln sich dem Anregungs- und Emissionsspektrum des Perylens [60], siehe Abbildung 3.3. Wie es aus dem Vergleich mit reinem Perylen und dem Zusammenfallen der Monomer- und Copolymerspektren ersichtlich ist, werden die Lage und Intensität der Fluoreszenzbanden der Perylenylgruppe sowohl bei der Anbindung ans Monomer als auch beim dem Einpolyme-risieren kaum beeinflusst.





**Abbildung 3.3:** Anregungs- und Emissionsspektrum von ( $\lambda_{\text{ex}}=412$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=470$  nm) PeMMA (—) und das Anregungs- und Emissionsspektrum vom ( $\lambda_{\text{ex}}=412$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=470$  nm) PeMMA-MMA-Copolymer (- - -), gemessen bei 20°C in THF

Die Spektren von **2-methyl-(4-[2]phenanthryl) butyl Na-Sulfat** wurden in einer wässrigen Lösung, siehe. Es ist wiederum kein signifikanter Unterschied zu Phenanthren und PhMMA für die Energien und Anteile der Schwingungszustände des angeregten Zustandes zu sehen.



**Abbildung 3.4:** Anregungs- und Emissionsspektrum von ( $\lambda_{\text{ex}}=300$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=378$  nm) PhNaS gemessen bei 20°C in H<sub>2</sub>O

### 3.1.3 Försterradien der Farbstoffpaare

Um die Försterradien für die PhMMA-AnMA und PhMMA-PeMMA Donor-Akzeptor Paare zu bestimmen, wurden Polymermischungen aus dem reinen PMMA [Aldrich], dem Copolymer aus MMA mit 1 mol% Donor (PhMMA) und dem Copolymer aus MMA mit 1 mol% Akzeptor (AnMA und PeMMA) hergestellt. Zum Vergleich wurde auch mittels der Lösungspolymerisation von MMA, 0.5 mol% PhMMA und 0.5 mol% von PeMMA Terpolymer erhalten. In der Tabelle 3.1 ist die Vorschrift der Lösungspolymerisationen angeführt. Als Lösungsmittel wurde Toluol und als Initiator wurde Azobisisobutyronitril (AIBN) verwendet

**Tabelle 3.1: Vorschriften für die MMA-PhMMA, MMA-PeMMA, MMA-AnMA-Copolymerisationen und für die MMA-PhMMA-PeMMA-Terpolymerisation im Toluol, Polymerisationstemperatur ist 80<sup>0</sup> C, Polymerisationsdauer ist 3 Stunden**

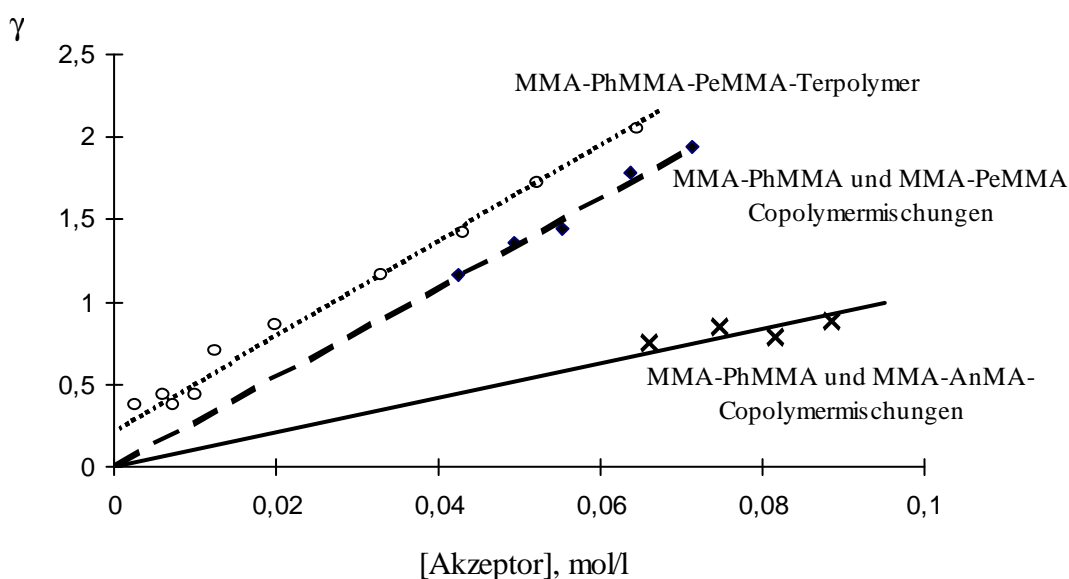
Bezeichnung der Polymerisationen	Komponenten					
	MMA, ml	PhMMA, mg	PeMMA mg	AnMA, mg	AIBN, mg	Toluol, ml
MMA-PhMMA	1	26	-	-	11	3
MMA-PeMMA	1	-	32	-	11	3
MMA-AnMA	1	-	-	25	11	3
MMA-PhMMA-PeMMA	1	13	16	-	11	3

Die nicht einpolymerisierten farbstoffhaltigen Monomere wurden durch mehrfaches Umfällen des Copolymers aus der Tetrahydrofuran-Lösung in Methanol entfernt. Durch das Variieren der Massenanteile der drei Komponenten wurden die Probenreihen mit unterschiedlichen Akzeptorkonzentrationen vorbereitet. Die Vermischung der jeweils drei Polymere erfolgte in ihren Tetrahydrofuran-Lösungen. Diese Lösungen wurden auf die Petri-Schalen gebracht und ergaben transparente Filme nach der Trocknung unter dem Abzug und im Vakuumtrockenschrank. Die Abklingskurven des Donors in den Filmen wurden in einem speziellen Prismen-Probenhalter vermessen. Die Anpassung der erhaltenen Fluoreszenzdecays erfolgte mittels der Gleichung 2.19. Aus den  $A_2$  – Werten wurden die  $\gamma$ -Werte gewonnen und aus der Konzentrationsabhängigkeit der  $\gamma$ -Werte (siehe Abbildung 3.5) wurden die Försterradien für beide Farbstoffpaare nach den Gleichungen 2.20 und 2.21 berechnet.

Der ermittelte Försterradius für das Donor-Akzeptor Paar PhMMA-AnMA in PMMA-Matrix beträgt 1.98 nm, diesem Wert entspricht die kritische Akzeptorkonzentration  $A_0=0.061$  mol/L (siehe Gleichung 2.21). In der Literatur [38,13] ist der Wert 2.3 nm zu finden. Der Förster Radius für PhMMA-PeMMA in PMMA-Matrix ist 2.47 nm.

Die Probenreihen für das MMA-PhMMA-PeMMA Terpolymer wurden durch die Verdünnung des Terpolymers mit dem reinen PMMA [Aldrich] erhalten. Wie die

**Abbildung 3.5** zeigt, liegen die  $\gamma$ -Werte des Terpolymers bei allen Konzentrationen um eine konstante Grösse ( $\Delta\gamma=0.25$ ) höher als die  $\gamma$ -Werte der Copolymermischungen. Es findet sich also ein beachtlicher Energietransfer auch bei der hohen Verdünnung des Terpolymers. Dieser Unterschied ist auf den Energietransfer innerhalb der einzelnen Polymerketten zurückzuführen, woraus der Anteil der Ketten die gleichzeitig Donor- und Akzeptorgruppen enthalten, ermittelt wurde. Dieser Anteil ist 0.81 gleich und entspricht der statistischen Verteilung der Farbstoffe zwischen den einzelnen Ketten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die möglichen Unterschiede in den Copolymerisationsparametern zwischen den Farbstoffen und MMA unter den gewählten kleinen Farbstoffkonzentrationen ( $<1$  mol%) einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der Polymerketten haben.



**Abbildung 3.5: Konzentrationsabhängigkeit der  $\gamma$ -Werte der Copolymer-mischungen zur Bestimmung der Försterradien für PhMMA-PeMMA und PhMMA-AnMA Donor-Akzeptor-Paare verglichen zu  $\gamma$ -Werten der Konzentrationsreihe des MMA-PhMMA-PeMMA-Terpolymers**

Wegen der nichtausreichenden Löslichkeit von PeMMA in MMA ( $<0.025$  mol%) bei Zimmertemperatur wurde für die Experimente das PhMMA-AnMA Donor-Akzeptor-Paar bevorzugt.

### 3.2 Polymerisationstechnik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Emulsionspolymerisationen von Methylmethacrylat (MMA), n-Butylmethacrylat (BMA) und einer Mischung der beiden Monomere durchgeführt. Vor dem Einsatz wurden beide Monomere durch Vakuumdestillation vom Inhibitor befreit. Als Emulgator diente Natriumdodecylsulfat (SDS) und als Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS). Als Puffer wurde Natriumhydrogencarbonat (NaHC) eingesetzt.

Die benutzten Komponenten sind typisch. Natriumdodecylsulfat  $\text{NaSO}_4(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$  ist ein anionisches Tensid mit einer kritischen Mizellenkonzentration von 9 mmol/L. NaHC wurde verwendet, um durch die pH-Erhöhung den Dissoziationsgrad von SDS zu erhöhen, wodurch die Oberflächenladung der Latexpartikel, und als Folge ihre Stabilität, vergrößert wird [15]. Kaliumperoxodisulfat bildet durch thermischen Zerfall im Wasser Radikale ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$  und  $\text{OH}^{\cdot}$ ), welche mit den gelösten Monomermolekülen reagieren, wodurch die Polymerisation gestartet wird. Als Reaktionsmedium diente destilliertes Wasser.

Das entgaste Wasser (80ml) wurde anschließend mit dem Emulgator SDS, Natriumhydrogencarbonat und dem Monomer versetzt. Nach weiterem 20-minütigen Rühren unter Stickstoff wurde die Initiatorlösung (20 ml) eingespritzt und der Reaktor in etwa 2 min auf 80°C aufgeheizt. Während der gesamten Polymerisationszeit wurde die Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten.

Die Emulgatormengen, die pro Stunde über den Zulauf zugegeben wurden, waren so gewählt, dass Gleichung 2.6 zu jeder Zeit des Zulaufs erfüllt war.

Tabelle 3.2 bis Tabelle 3.4 zeigen die bei der Durchführung der halbkontinuierlichen Polymerisationen benutzten generellen Rezepturen. Die Zusammensetzungen des

Zulaufs sind für eine Polymerisationsdauer von einer Stunde angegeben. Die angeführten Rezepturen wurden teilweise der Arbeit [61] entnommen:

**Tabelle 3.2: Rezeptur I: MMA-Polymerisationen**

1 Stufe (Saat) <sup>a</sup>		2 Stufe (Zulauf) <sup>b</sup>	
Wasser, ml	500	Wasser, ml	100
MMA, ml	40	MMA, ml	100
KPS, mmol	1.9	KPS, mmol	0.53-0.67
SDS, mmol	4.0	SDS, mmol	8.33
NaHCO <sub>3</sub> , mmol	10.5	Temperatur, °C	80
Temperatur, °C	80	Zulaufsgeschwindigkeit, ml/min	0.05-0.1
Zeit, min	60		

<sup>a</sup> - Saatdispersion wurde für die ganze Reihe der weiteren Zulaufpolymerisationen in einem grösseren Reaktor hergestellt und durch mehrtägige Dialyse von den Initiatorresten in der Wasserphase gereinigt und für jede Zulaufpolymerisation wurden 50 ml dieser Saatdispersion beim Zulaufstart vorgelegt

<sup>b</sup> - in der Zulaufpolymerisation wurden kurzzeitig AnMA und PhMMA als jeweils 1 mol% Lösung in MMA getrennt zugegeben

**Tabelle 3.3: Rezeptur II: BMA-Polymerisationen**

1 Stufe (Saat) <sup>a</sup>		2 Stufe (Zulauf) <sup>b</sup>	
Wasser, ml	100	Wasser, ml	100
BMA, ml	7.3	BMA, ml	100
KPS, mmol	0.35-0.45	KPS, mmol	0.64
SDS, mmol	0.62	SDS, mmol	8.33
NaHCO <sub>3</sub> , mmol	2.15	Temperatur, °C	8.4
Temperatur, °C	80	Zulaufsgeschwindigkeit, ml/min	0.075
Zeit, min	60		

<sup>a</sup> - in der ersten Stufe wurde bei einigen Polymerisationen zusätzlich 0.45 mmol AnMA vorgelegt

<sup>b</sup> - siehe Fußnote a zu Tabelle 3.2

**Tabelle 3.4: Rezeptur III: MMA-BMA-Copolymerisationen**

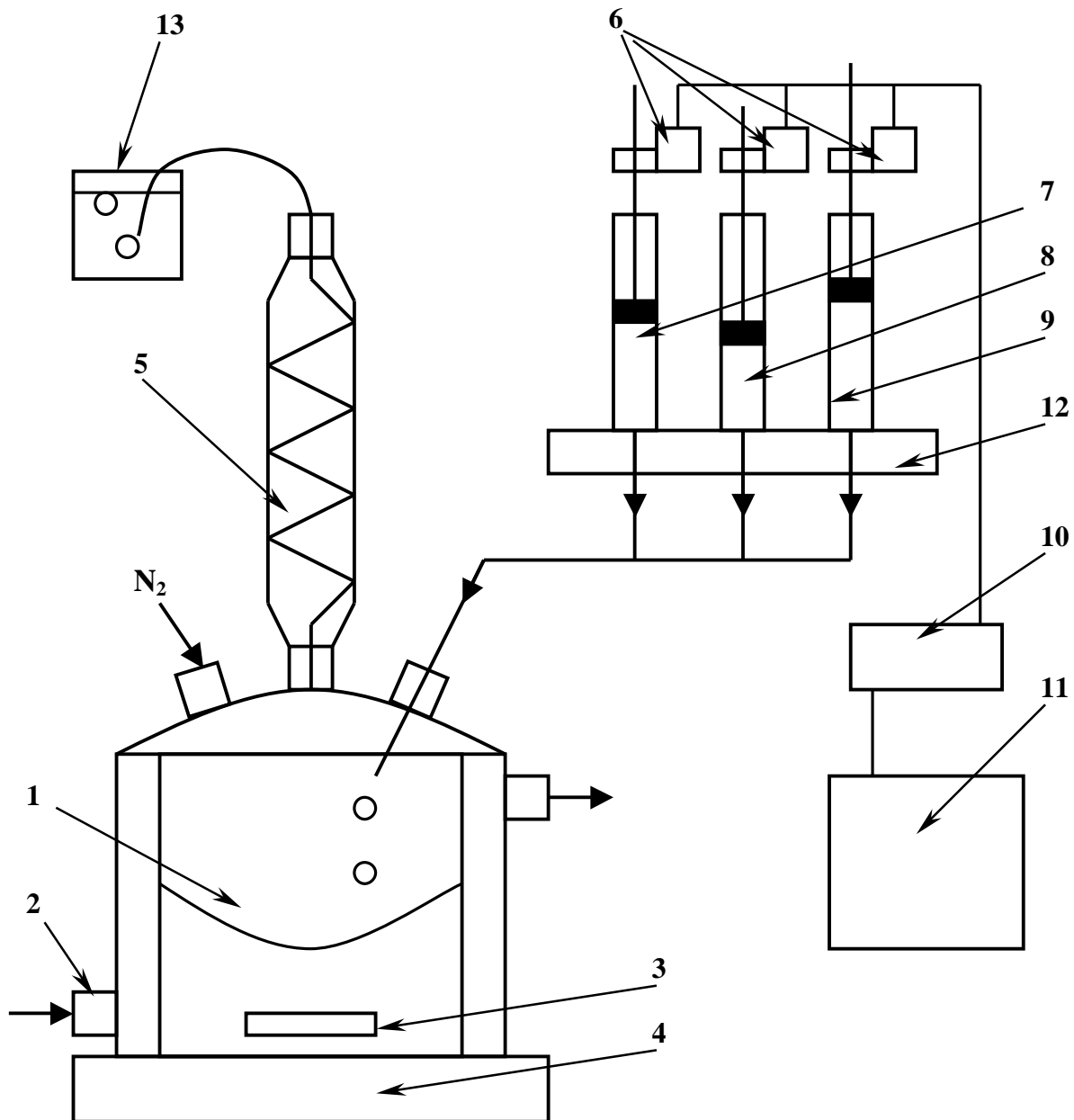
1 Stufe (Saat)		2 Stufe (Zulauf) <sup>a</sup>	
Wasser, ml	100	Wasser, ml	100
MMA, ml	4.9	MMA, ml	61
BMA, ml	3.1	BMA, ml	39
KPS, mmol	0.36	KPS, mmol	0.53
SDS, mmol	0.80	SDS, mmol	8.33
NaHCO <sub>3</sub> , mmol	2.15	Temperatur, °C	80
Temperatur, °C	80	Zulaufgeschwindigkeit, ml/min	0.05
Zeit, min	60		

<sup>a</sup> - siehe Fußnote a zu Tabelle 3.1

Als Polymerisationsapparatur diente ein Doppelwandreaktor (Volumen 250 ml, Rettberg), dessen Glasdeckel mit 4 Schliffhälsen versehen war. Die vier Zugänge wurden wie folgt belegt:

1. Teflonschlauch für den Zulauf der Wasserphase
2. Teflonschlauch für den Zulauf der Monomerphase
3. Gaseinleitungsröhrchen für N<sub>2</sub>
4. Für Probenentnahme

Die Zulaufmischung wurde mit Hilfe einer Spritzpumpe mit auswechselbaren 10 ml - Spritzen (Hamilton) dosiert. Sowohl die wässrige- als auch die Monomerphase wurden beim Zulauf mit Hilfe einer Schüttelapparatur durchmischt, auf der die Pumpe befestigt wurde. Die späteren Polymerisationen wurden mit Hilfe des verbesserten computergesteuerten Dosiersystems durchgeführt, das mit Hilfe der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie TU Clausthal speziell für diesen Zweck angefertigt wurde. Dieses Dosiersystem ermöglicht die Variation der Zulaufraten von 0.01 bis 10 ml/min in Abhängigkeit von dem Volumen der eingesetzten Spritzen. Der gesamte Polymerisationsapparaturlaufbau ist in der Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.6: Aufbau der Polymerisationsapparatur.** Die Hauptelemente des verwendeten Aufbaus sind: 1 – 250 ml Reaktor mit den Doppelwänden; 2-Zufuhr des am Thermostat aufgeheizten Wassers; 3 – Magnetrührstäbchen mit der Länge 70 mm; 4 – Magnetrührplatte; 5 – Rückflusskühler; 6 - Schrittmotoren mit der Drehzahluntersetzung; 7 – 10 ml Hamilton Spritze für mit der Wasserphase; 8 – 10 ml Hamilton Spritze mit dem konventionellen Monomer; 9 – 10 ml Hamilton Spritze mit der 1 mol% Lösung des Farbstoffs im Monomer; 10- Schrittmotorsteuerkarte SMC-1500; 11 – PC; 12 - die Halterung der Spritzen –; 13 - Bläschenzähler



---

### 3.3 Analyse der Polymere

Einige während der Zulaufpolymerisationen entnommenen Proben der Polymerdispersionen wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), Gelpermeationschromatographie (GPC) und Gaschromatographie (GC) charakterisiert, bevor die Fluoreszenzabklingkurven von den Proben gemessen wurden. Die vielseitige Charakterisierung war erforderlich, um solche Parameter wie die Partikelgrößenverteilung und äussere Partikelmorphologien (AFM), den Umsatz der Fluoreszenzmonomere und die Molmassen der gebildeten Polymere (GPC), den Umsatz des konventionellen Monomers (GC) zu kontrollieren, um dann den Polymerisationsverlauf passend für die Fluoreszenzexperimente nachzustellen und reproduzierbare Polymerisationsbedingungen zu gewährleisten.

#### 3.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Die synthetisierten Latizes wurden mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie auf ihre Größe und die Morphologie der Partikel untersucht. Die Messungen wurden am Rasterkraftmikroskop (Nanoscope III) der Firma Digital Instruments mit einem Scanner von 12 µm lateraler Auflösung durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mit einem Personalcomputer und der Software Nanoscope III ausgewertet. Die Aufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Es wurden jeweils 2-3 Tropfen der Latexlösung auf Siliciumplättchen aufgetragen und die Proben 30 min bei 30°C getrocknet.

In dem bei den Messungen verwendeten Tapping-Mode steht die Probe nur sehr kurz im direkten Kontakt mit der Abtastspitze. So wird eine elastische oder plastische Deformation der Probenoberfläche unterdrückt. Die Siliciumnadel wird über einen Piezokristall in Schwingungen versetzt. Die Amplitude dieser Schwingungen lässt sich über den Detektor verfolgen, der aus zwei Photodioden besteht, deren Spannungsdifferenz von der Position des einfallenden Laserstrahls und damit von der Auslenkung der Nadel abhängt. Topographische Informationen werden erhalten, indem mittels der Steuereinheit ein Abrastern der Oberfläche der Probe erfolgt (xy-

Ebene), wobei für jeden Messpunkt der Abstand der Probe von der Nadelaufhängung (z-Richtung) so variiert wird, dass die Amplitude der schwingenden Nadel konstant bleibt. Die genaue Beschreibung des Messverfahrens ist in [62] nachzulesen. In letzter Zeit wurde Rastermikroskopie immer häufiger für die Charakterisierung der Polymerdispersionen hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung sowie der Partikelform erfolgreich angewandt [63,64,65].

### 3.3.2 Gelpermeationschromatographie

Der Einsatz der Gelpermeationschromatographie (GPC) in der vorliegenden Arbeit verfolgte 3 Ziele:

1. Bestimmung der Molmassenverteilung der entstandenen Polymere
2. Kontrolle des Umsatzes der farbstoffhaltigen Monomere bei der Polymerisation durch Vergleich der Peakflächen des Fluoreszenzsignals der Elutionsvolumina, die den Molmassen des Polymers und der niedermolekularen Stoffe entsprechen
3. Kontrolle der Farbstoffverteilung durch Vergleich der normierten Fluoreszenz- und Brechungsindex-Peaks im Bereich der hohen Molmassen

Zur Verfügung stand ein Gerät der Firma Waters, ausgerüstet mit Ultrastyragel-Säulen ( $50 \cdot 10^5$  nm) und einer Pumpe LC-10AT der Firma Shimadzu. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mittels engverteilter PMMA-Standards. Als Lösungsmittel wurde entgastetes Tetrahydrofuran verwendet, die Flussrate betrug 1.5 ml/min. Die Polymerkonzentration am Säulenausgang wurde über einen RI-Detektor (Firma Waters) detektiert. Zusätzlich wurde das Fluoreszenzsignal betrachtet. Mit Hilfe geeigneter Anregungs- und Emissionsfilter konnte die Fluoreszenz bei den dem Donor und Akzeptor entsprechenden Wellenlängen verfolgt werden.

Die Methode erlaubt die Bestimmung der Molmassenverteilung, sowie die Berechnung des Zahlen- und Massenmittels und der Polydispersität der Probe [66,67,68].

---

### **3.3.3 Gaschromatographie**

Die Gaschromatographie (GC) ist eine ausgezeichnete Methode zur genauen Messung der Monomerkonzentration in den Polymerisationsproben [69,70]. GC dient zur Trennung und Konzentrationsbestimmung der Komponenten in den Mischungen der kleinmolekularen Substanzen, die nach dem Verdampfen mittels der gaschromatographischen Säule getrennt werden. Die GC-Analysen für die vorliegende Arbeit wurden in der TU Eindhoven (Niederlande) mit Hilfe von Dr. Cor Beyers durchgeführt.

---

### 3.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenz

Die Fluoreszenzabklingkurven der freien und der einpolymerisierten Donormoleküle (PhMMA) wurden mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenmessung (Single Photon Counting) aufgenommen. Bei dieser Methode bestrahlt man die Probe mit einer Folge von schwachen Blitzen, wobei man pro Blitz jeweils nur einen einzelnen Punkt der Zerfallskinetik erfasst. Aus dem Zeitunterschied zwischen der Detektion des Lampenpulses und des von der Probe ausgesendeten Fluoreszenzphotons ergibt sich die Zeit, die das elektronische System des Fluorophormoleküls im angeregten Zustand verbleibt. Die sich ergebende Zerfallskurve beruht auf der Auftragung der gezählten Photonen gegen die Zeit (Kanäle) [46].

Die Wellenlängenselektion erfolgte anregungsseitig mittels eines Interferenzfilters mit einer maximalen Transmission von 19.6% bei 317.6 nm und einer Halbwertsbreite von 27 nm, sowie auf der Emissionsseite durch einen Interferenzfilter mit einer maximalen Transmission von 31.6% bei 365 nm und einer Halbwertsbreite von 9.4 nm. Es wurde eine Betriebsspannung der Wasserstoff-Pulslampe (Edinburgh Analytical Instruments) von 6 bis 7 kV und ein Elektrodenabstand von 1 mm verwendet, um ausreichend hohe Fluoreszenzintensitäten zu erhalten.

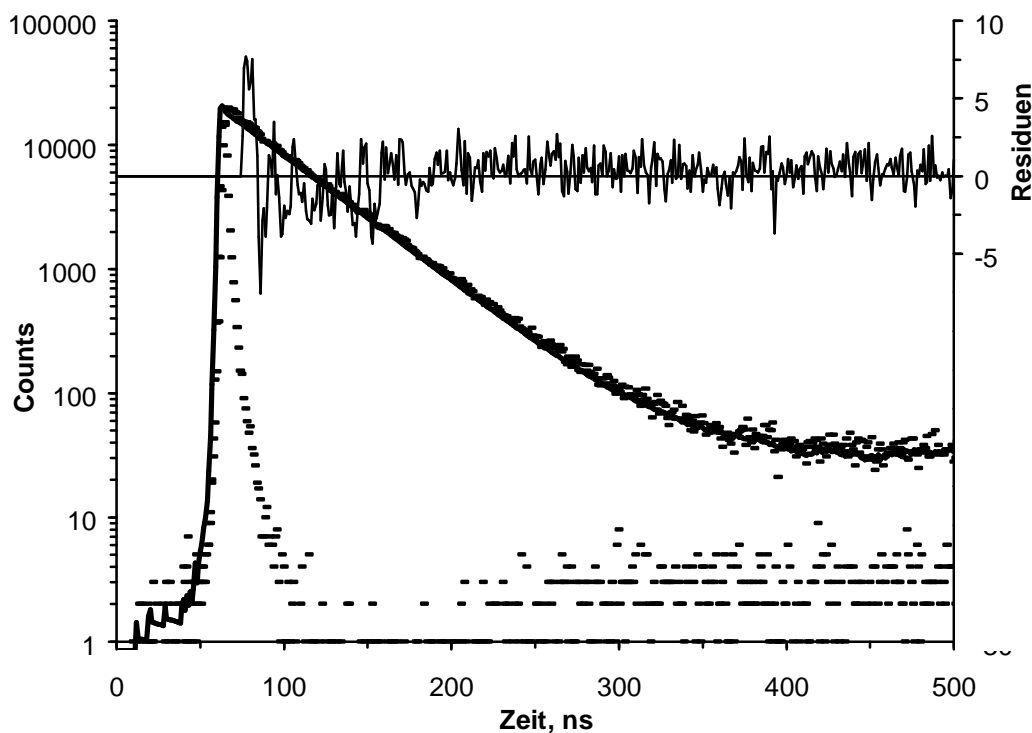
Die Vermessungen der farbstoffhaltigen Latizes wurden in dreieckigen Quarzküvetten durchgeführt. Bei Verwendung dieser Küvettengeometrie können die Schwierigkeiten vermieden werden, die mit der starken Streuung der Latizes verbunden sind, da die Proben in diesem Fall auf der Oberfläche angeregt werden und das Fluoreszenzlicht den kürzesten Weg durch die Lösung findet [71] Eine detailliertere Beschreibung der verwendeten Apparatur und des Messvorgangs findet sich in [72].

Die Pulse der Blitzlampe sind zwar zeitlich kurz, jedoch vergleichbar mit der zu messenden Lebenszeit  $\tau$  des Fluorophors. Deswegen ist die resultierende Zerfallskinetik durch die Kinetik des Lampenpulses verfälscht. Die gemessene Häufigkeitsverteilung der Photonen  $I(t)$  stellt somit eine Faltung der Antwortfunktion  $f(t)$  der reinen Fluoreszenzabklingkurve und der Gerätefunktion  $G(t')$  dar [46]:

$$I(t) = \int_0^t G(t') \cdot f(t-t') dt' \quad (3.1)$$

Die Gerätefunktion  $G(t')$  selbst ist eine Faltung aus Anregungspulscharakteristik, Elektronikantwort und dem Signal der Photomultiplier. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Vorwärtsfaltungsroutine nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates benutzt, um die Antwortfunktion zu bestimmen. Details der Auswertung finden sich in [71].

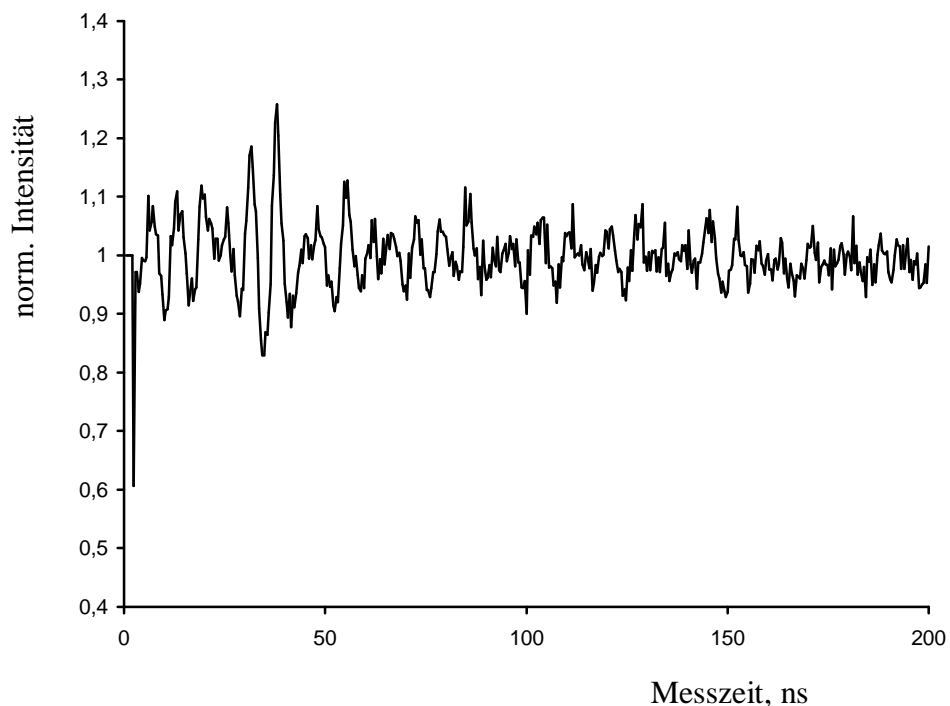
In der Abbildung 3.7 ist die Fluoreszenzabklingkurve eines PhMMA-MMA-Copolymeren dargestellt. Die sich aus der Messung ergebende Lebenszeit beträgt in diesem Fall 41 ns.



**Abbildung 3.7** Auswertungsdiagramm zur Bestimmung von  $\tau$  der Phenanthryl-Einheiten im PhMMA-MMA-Copolymer, gemessen in der Latexlösung: (---) Gerätefunktion, (—) Fluoreszenzabklingkurve, (fettgedruckte Linie) angepasste Monoexponentialfunktion, (um Null schwankende Linie) die gewichteten Residuen

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Anpassungsprozedur weiterverbessert. Bei der Aufnahme der Decays wurden sie durch regelmässige Signalschwingungen beeinflusst,

die allein auf die elektronisch bedingte Störungen in der Apparatur zurückzuführen sind. Deswegen war auch die Qualität der Abklingskurven der ersten Experimente beeinträchtigt. Bei den späteren Experimenten wurde der Schwankungsabgleich der Decays durchgeführt, indem von den Abklingskurven diese apparaturbedingten Schwankungen vor der Anpassung abgezogen wurden. Dafür mussten die Schwankungen für jede Messung mit der gestreuten Aussenlicht und optisch abgeschlossener laufender Blitzlampe gemessen werden (siehe Abbildung 3.8).

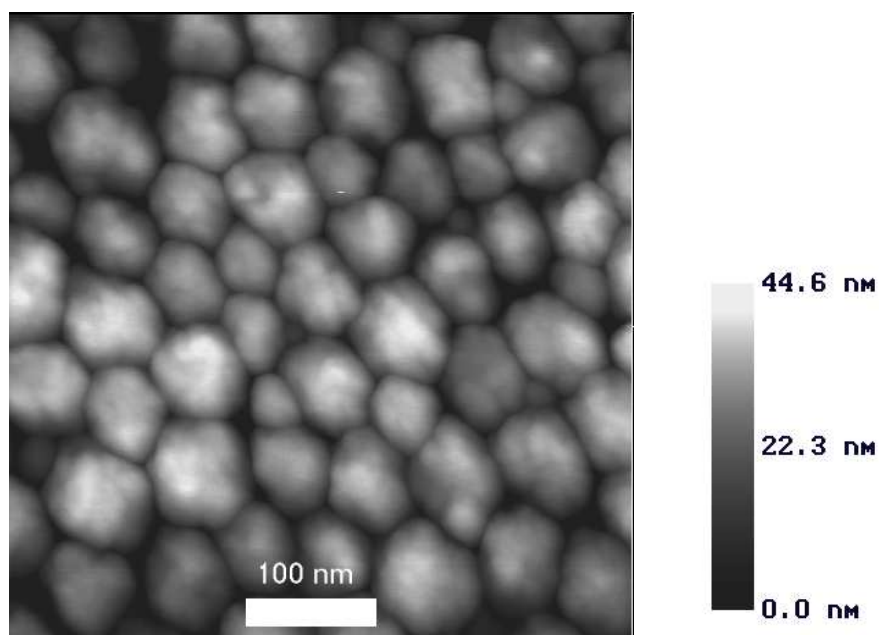


**Abbildung 3.8:** Ein Beispiel der apparaturbedingten Signalschwankungen, die sich mit jedem gemessenen Fluoreszenzdecay überlagern (aufgenommen mit gestreutem Aussenlicht und der laufenden optisch verschlossenen Blitzlampe)

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Partikelmorphologie und Wachstum

Der Einsatz der Rasterkraftmikroskopie zur Partikelanalyse hat nicht nur die Bestimmung der mittleren Partikelgröße, der zu verschiedenen Zeiten der Zulaufpolymerisation entnommenen Proben, sondern auch die Abschätzung der äußeren Teilchenmorphologie ermöglicht. Abbildung 4.1 zeigt eine Aufnahme der Partikel einer PMMA-Dispersion, die im Unterschied zu Rezeptur I (Tabelle 3.2) mit einer zehnfach verdünnten Saatlösung hergestellt wurde. Das Ziel dieser Polymerisation war es, ein weniger stark streuendes System herzustellen.

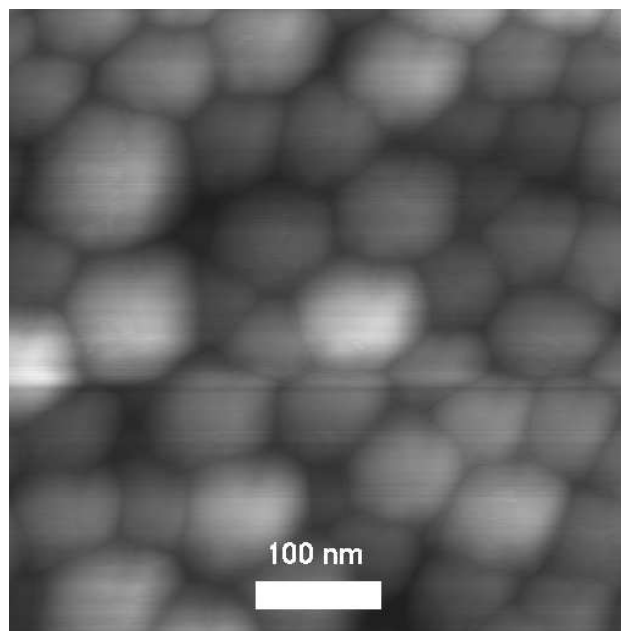


**Abbildung 4.1:** Äußere Morphologie der PMMA-Partikel, die durch eine Zulaufpolymerisation mit der zehnfach verdünnten Saatzusammensetzung, im Vergleich zu Rezeptur I (Tabelle 3.2), hergestellt wurden.

Zwar konnte hier das Wachstum der Partikel beobachtet werden, diese Partikel wiesen bei der Aufnahme mit einer Auflösung von 500 nm jedoch eine sogenannte „Brombeer“-Struktur auf (Abbildung 4.1). Diese Struktur lässt sich als eine Anlagerung von 10-30 nm großen Teilchen an einen 50 nm großen Kern beschreiben. Eine derartige Morphologie wurde besonders ausgeprägt nach der ersten Stunde des Zulaufs beobachtet. Mit fortschreitender Zulaufpolymerisation wurde die

Teilchenmorphologie kugelförmiger. Diese Tatsache lässt sich dadurch erklären, dass die Teilchenzahl zu Beginn der Zulaufstufe unter dem kritischen Wert der Partikelzahl pro Volumeneinheit (Gleichung 2.13) lag. Mit fortschreitendem Zulauf wurden daher neue Partikel nukleiert, bis die kritische Partikelzahl überschritten wurde. Da aber die Emulgatorkonzentration stets so niedrig war, dass es keine freien Mizellen im Latex gab, wurde der Koagulationsprozess der neugebildeten Teilchen stark begünstigt. Bei den späteren Zulaufstadien war die Teilchenzahl bereits so groß, dass die Geschwindigkeiten der Teilchenkoagulation und der Teilchenbildung ähnlich wurden. Somit konnte ein kontrolliertes Teilchenwachstum im weiteren Verlauf der Polymerisation stattfinden.

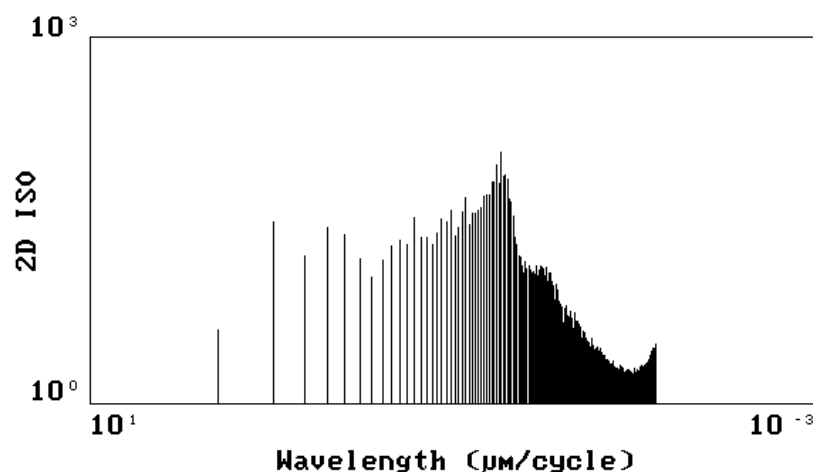
Die weiteren Polymerisationen wurden nach der ursprünglichen Rezeptur durchgeführt, um die Stabilitätsbedingungen in der Zulaufstufe unter Einsatz der Tracer zu gewährleisten. Die Partikel, die nach den Rezepturen I-III hergestellt wurden, wiesen eine kugelähnliche Morphologie auf (Abbildung 4.2), da die Partikelzahl zu Beginn des Zulaufs genügend groß war, um ein kontrolliertes Wachstum zu allen Zeitpunkten der zweiten Polymerisationsstufe zu gewährleisten.



**Abbildung 4.2 Äußere Morphologie der fertigen PMMA-Partikel, die nach Rezeptur I (Tabelle 2.1) hergestellt wurden.**



Das Wachstum der Partikel wurde durch die Messungen der mittleren Größe der Saatpartikel und der Teilchen am Ende der Zulaufpolymerisation bestimmt. Die mittlere Teilchengröße wurde mit Hilfe der Option „Power Spektral Density“ der Software Nanoscope III ermittelt. Das Prinzip dieser Auswertung besteht in der Erfassung charakteristischer Abstände mittels Fourieranpassung der Oberflächentopographie [73]. Im erhaltenen Auswertungsplot ist die Häufigkeitsverteilung der Anpassungssinusoiden gegen ihre Periode (Wellenlänge) dargestellt (Abbildung 4.3). Man kann sehen, dass für diese Messung die Verteilung der Sinusfunktionen nach ihrer Periode ein Maximum besitzt, welches dem mittleren Partikeldurchmesser entspricht.



**Abbildung 4.3:** Auswertungsplot der „PowerSpektral Density“-Analyse der äußeren Morphologie der nach Rezeptur I (Tabelle 3.2) hergestellten PMMA-Saatpartikel (siehe die Erläuterung im Text oben).

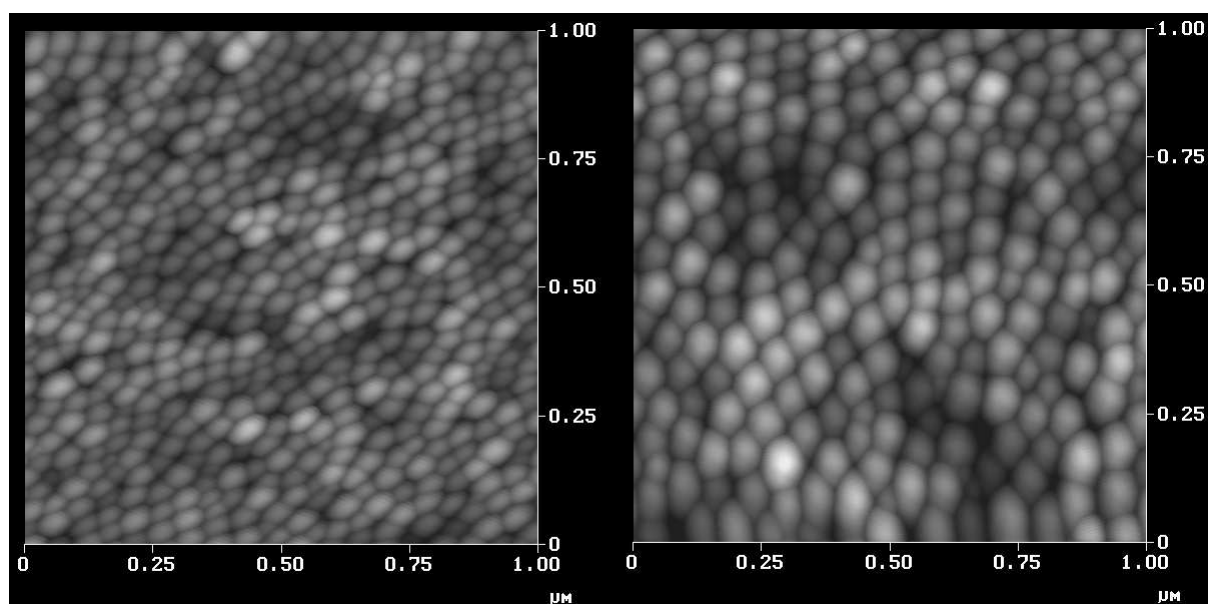
In der Tabelle 4.1 sind die mit Hilfe dieser Auswertungsmethode bestimmten Partikeldurchmesser der nach den Rezepturen I-III durchgeführten Polymerisationen aufgeführt. Die Durchmesser der Partikel in den Proben, die zu Ende der Zulaufpolymerisation entnommen wurden, sind mit den nach Gleichung 2.3 berechneten Partikeldurchmessern verglichen. Die Abweichungen der gemessenen Werte von den erwarteten sind relativ geringfügig und auf Mess- und Dosierungsfehler zurückzuführen. Wegen der höheren Polydispersität der Partikel am Ende der Polymerisation im Vergleich zu den Saatpartikeln war es nicht immer möglich, ein

scharfes Maximum, wie es in der Abbildung 4.3 zu erkennen ist, bei der Auswertung der Rasterkraftmikroskopiedaten der fertigen Latexpartikel zu bekommen, wodurch die Teilchengrößenbestimmung erschwert wurde. Mit den Daten der Tabelle 4.1 lässt sich das kontrollierte Wachstum bei allen nach den Rezepturen I-III durchgeführten Polymerisationen eindeutig bestätigen.

Als Beispiel des gemessenen Partikelwachstums zeigt Abbildung 4.4 die Aufnahmen der Saatpartikel und der fertigen Teilchen, hergestellt mittels MMA-BMA Copolymerisation (Nummer 6 in der Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1: Vergleich der erwarteten und gemessenen Partikeldurchmesser am Ende der Zulaufpolymerisationen nach den Rezepturen I-III**

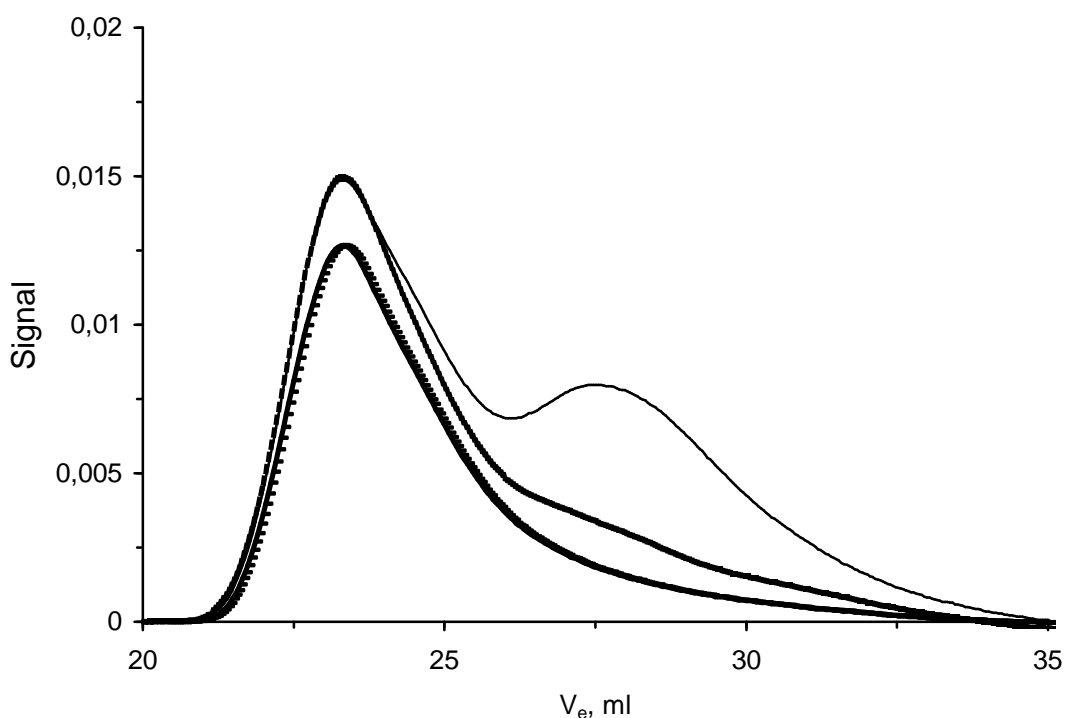
Monomer	Gemessener Saatdurchmesser, nm	Masse des Saatmonomers, g	Masse des in der 2. Stufe zugegebenen Monomers, g	Nach Gleichung 2.3 berechneter Durchmesser der fertigen Partikel, nm	Gemessener Durchmesser der fertigen Partikel, nm
1. MMA	55.4	7.49	6.55	68.2	73.2
2. MMA	55.2	7.49	6.55	67.9	67.3
3. MMA	52.4	7.49	6.55	64.5	62.6
4. MMA	51.4	7.49	8.42	65.9	66.0
5. BMA	51.2	6.53	10.06	69.7	65.3
6. MMA/BMA	45.5	7.36	7.56	57.7	64.4



**Abbildung 4.4: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Saatpartikel (links) und der fertigen Teilchen (rechts) einer nach der Rezeptur III (Tabelle 3.4) durchgeführten MMA-BMA-Copolymerisation**

## 4.2 Ergebnisse der GPC-Analyse

Die nach den Rezepturen I, II, III synthetisierten Polymere wiesen bemerkenswerte Molmassenunterschiede zwischen dem während der Saatpolymerisation hergestellten und dem während des Zulaufes gebildeten Polymeren auf (Abbildung 4.5). Das bei einem Elutionsvolumen etwa 24 ml auftretende Brechungsindexmaximum ist dem in der Saat hergestellten Polymer zuzuordnen. Die hin zu grösserem Elutionsvolumen verschobene Schulter gehört zu den im Zulaufstadium gebildeten Makromolekülen. Diese Zuordnung wurde anhand von mehreren Polymerisationen durch den Vergleich der Peakflächen mit der Ausgangsrezeptur bestätigt. Des Weiteren wurde dieses Phänomen bei gleichen Rezepturen für PMMA in der Arbeit [61] beobachtet.



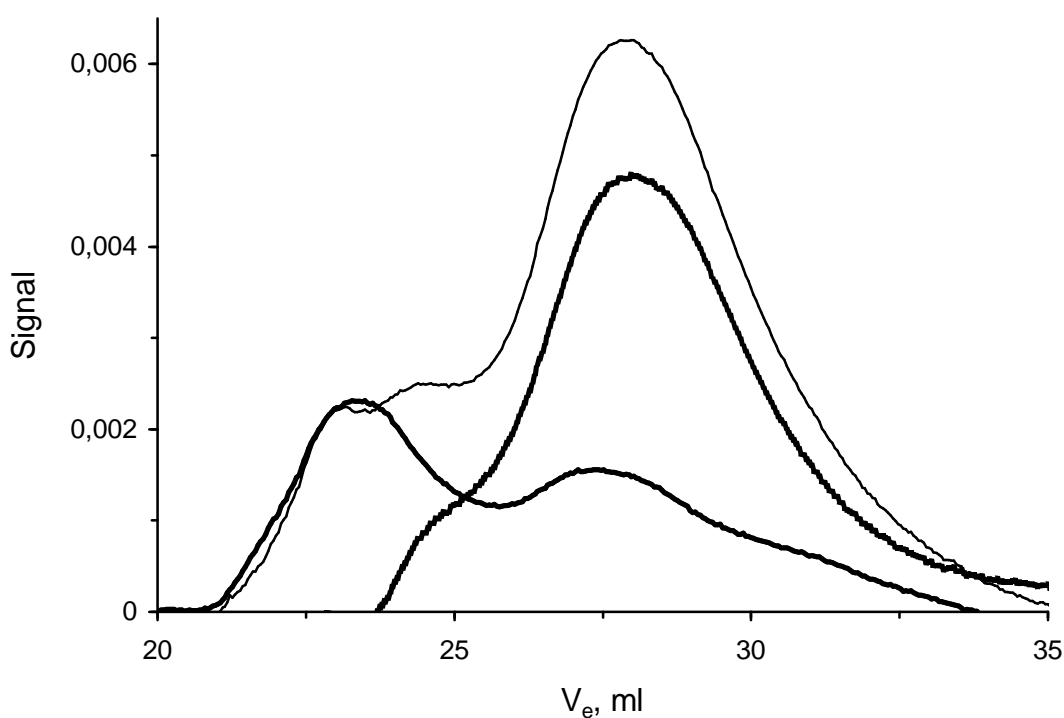
**Abbildung 4.5 RI-Elutionschromatogramm einer BMA-Polymerisation (Tabelle 3.3). Die Signalkurven wurden so normiert, dass ihr Flächenverhältnis dem Verhältnis der Monomervolumina zu den Zeitpunkten der Probenentnahme entspricht. (fett gedruckte Linie) Probe der Saat; (- -) Probe nach 94 min des Monomerzulaufes; (—) Probe nach 153 min des Monomerzulaufes**

Man sieht, wie auch im Falle von MMA-Polymerisationen eine bimodale Verteilung der Molmassen des während der 2. Stufe gebildeten Polymers. Nach Subtraktion des

der Saat zuzuordnenden Signals von den RI-Kurven der während des Zulaufes entnommenen Proben konnte die Molmassenverteilung des im Zulaufstadium gebildeten Polymers analysiert werden. Aus der Tabelle 4.2 wird ersichtlich, dass mit fortschreitendem Zulauf der Anteil der Polymerketten mit niedrigeren Molmassen höher wird. Die zu verschiedenen Zeitpunkten dieser Polymerisation gebildeten Polymere weisen folgende Molmassen auf:

**Tabelle 4.2: Polymermolmassen im Laufe einer halbkontinuierlichen BMA-Polymerisation**

Zeitabschnitt der Polymerisation	Mn, g/mol	Mw, g/mol	Mw/Mn
Ende der Saatpolymerisation	213773	2250992	9.53
Von Beginn der 2. Stufe bis 94 min des Zulaufes	40433	1581581	38.12
Von 94 bis 153 min des Monomerzulaufes	32364	157763	3.88



**Abbildung 4.6: RI-Signaldifferenzen der in Abbildung 4.5 dargestellten Chromatogramme. (Fett gedruckte Linie) Differenz zwischen den Signalen der nach 94 min des Zulaufes entnommenen Probe und der Saatprobe; (—) Differenz zwischen den Signalen der nach 153 min des Monomerzulaufes entnommenen Probe und der Saatprobe; (- - -) Differenz zwischen den Signalen von beiden zu 153 und 94 min des Zulaufes entnommenen Proben.**

Man sieht die deutliche Abnahme der zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen mit fortschreitendem Zulauf. Dies deutet auf die Kontrolle der Molmasse durch die Monomerzulaufsrate hin und beweist, dass die 2. Stufe tatsächlich zu jedem Zeitpunkt unter sehr hohen Umsätzen abgelaufen ist. Bemerkenswert ist der hohe Wert der gewichtsmittleren Molmasse des Saatpolymers auf Grund der intensiven Übertragungsreaktionen. Sehr hohe Uneinheitlichkeiten und die Bimodalität der Molmassenverteilung (Abbildung 4.6) des nach dem Beginn der Zulaufspolymerisation gebildeten Polymers sprechen für die Übertragungsreaktionen auf die in der 1. Stufe gebildeten Polymerketten und somit für eine starke Quellung des Saatpartikels mit dem Zulaufmonomer. Die Molmassen des gebildeten Polymers im Falle von MMA-Polymerisationen sowie MMA-BMA-Copolymerisationen zahlenmässig entsprechen denen, die in der Tabelle 4.2 angeführt sind.

Die Gelpermeationschromatographie unter Einsatz des Fluoreszenzdetektors war neben den UV-Messungen eine geeignete Technik, um den Farbstoffeinbau in das Polymer, durch den Flächenvergleich des Fluoreszenzsignals bei hohen und niedrigen Molmassen, zu verfolgen. Laut GPC-Analyse der nicht umgefällten Proben war der AnMA-Umsatz immer nahezu 100%. Sogar bei der Messung der Proben, die 2 Minuten nach der Farbstoffzugabe entnommen wurden, trat keine AnMA-Fluoreszenz im Elutionsvolumenbereich, der den niedrigen Molmassen entspricht, auf. Der PhMMA-Einbau war zwar bei einigen Polymerisationen etwas niedriger als der von AnMA, jedoch stets höher als 90%.

Die nächste Frage, die mittels GPC-Messungen geklärt werden konnte, betrifft die Verteilung der Farbstoffe zwischen den Polymerketten mit den verschiedenen Molmassen. Bei niedrigen Konzentrationen im Lösungsmittelstrom der GPC ist die Fluoreszenzintensität proportional der Farbstoffkonzentration unter der Voraussetzung, dass die Farbstoffquantenausbeute unabhängig von der Molmasse des Polymers ist, an welches das Farbstoffmolekül angebunden ist. Die Intensität des Brechungsindexsignals ist proportional der Monomereinheitenkonzentration, die den Detektor passieren. Also können die Signalintensitäten in jedem Punkt des Chromatogramms annähernd ausgedrückt werden [61]:

$$FL \sim [Farbstoff] = N_{Farbstoff} [Polymer] \quad (4.1)$$

$$RI \sim X[Polymer] \quad (4.2)$$

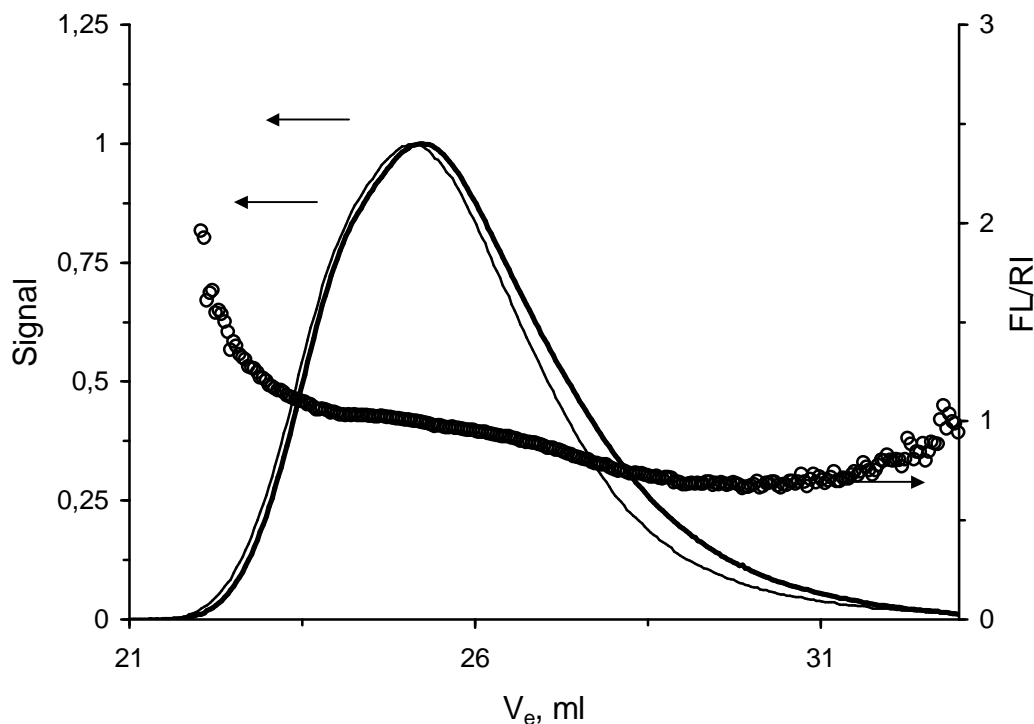
In den Gleichungen 4.1 und 4.2 sind [Farbstoff] und [Polymer] - Farbstoff- und Polymerkonzentrationen in der Lösung [mol/l];  $N_{Farbstoff}$  - Zahl der farbstoffhaltigen Einheiten pro Polymerkette, X - Polymerisationsgrad. Der Polymerisationsgrad kann durch die Zahl der MMA-Einheiten pro Polymerkette ersetzt werden. Nach dem Dividieren von (4.1) durch (4.2) ergibt sich:

$$\frac{FL}{RI} \sim \frac{N_{Farbstoff}}{N_{MMA}} \quad (4.3)$$

Wenn die Tracermarkierung des Polymers gleichmässig ist, so sollte das Verhältnis FL/RI unabhängig vom Molekulargewicht sein.

Am Beispiel der FL/RI-Kurve in der Abbildung 4.7, die sich auf die Fluoreszenz der Anthrylgruppe bezieht, sieht man, dass die Farbstoffmoleküle verhältnismäßig homogen zwischen den verschiedenen Polymerkettenlängen verteilt vorliegen.

Die semibatch-Technik wird oft eingesetzt, um homogene Copolymere herzustellen. Damit ist diese Polymerisationsart geeignet für die Herstellung von statistisch gelabelten Polymeren. Die Analyse der Verteilung des einpolymerisierten AnMAs und PhMMAs in Bezug auf verschiedene Kettenlängen des PMMAs, das halbkontinuierliche unter monomermageren Zulaufsbedingungen polymerisiert wurde, wurde eingehend in der Arbeit [61] durchgeführt. Da die benutzten Polymerisationsrezepturen für PMMA der erwähnten Literaturquelle entnommen wurden, kann man sich auf die Ergebnisse der von der Gruppe von M. Winnik gemachten GPC-Untersuchungen beziehen. Basierend auf ihren Daten wurde daher in der vorliegenden Arbeit ein statistischer Einbau der AnMA- und PhMMA-Einheiten in der Zulaufphase, im Gegensatz zu einer batch-Polymerisation, angenommen.

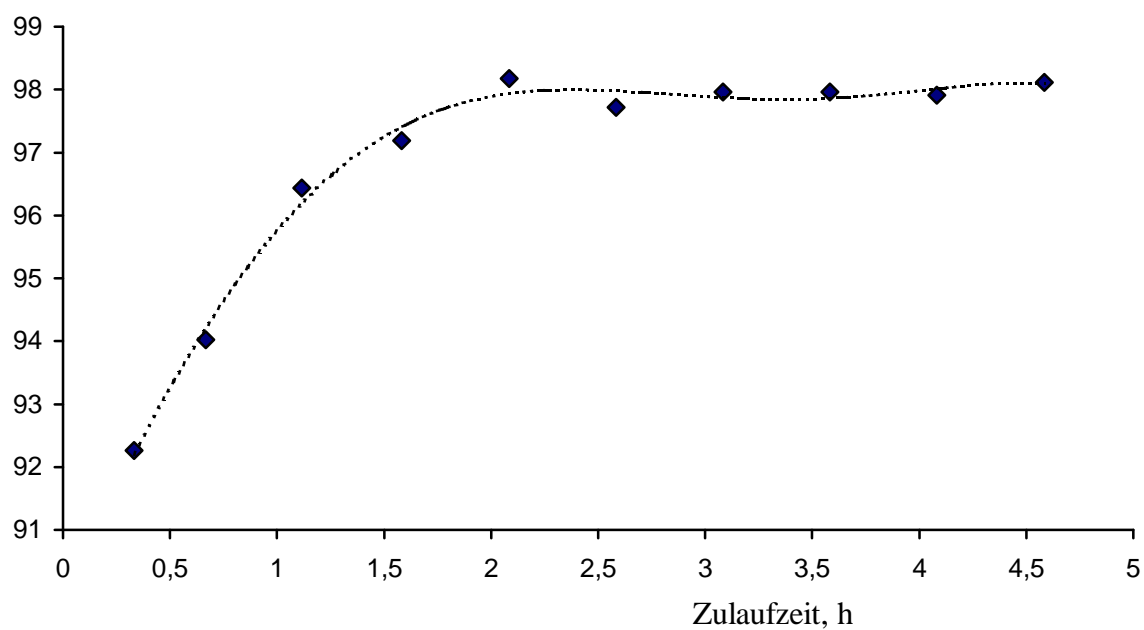


**Abbildung 4.7:** Die auf die Maxima normierten RI- und Fluoreszenzsignale: (fett gedruckte Linie)  $\lambda_{an}=350-360$  nm,  $\lambda_{em}=400-410$  nm; (—) Brechungsindexsignal; (ooo) FL/RI - Verhältnis (bezogen auf die Anthryl-Fluoreszenz) eines GPC-Chromatogramms der Endprobe einer BMA-Batch-Emulsionspolymerisation unter Zugabe von 0.7% mol AnMA und 0.3% mol PhMMA bezogen auf die Monomerstoffmenge

#### 4.2.1 Gaschromatographische Ermittlung des Umsatzes

Aus den GC-Messungen der während der MMA-Zulaufpolymerisation (Rezeptur I) gezogenen Dispersionsproben wurde der Monomerumsatz zu den verschiedenen Zeitpunkten des Zulauf ermittelt, siehe Abbildung 4.8. Nach etwa 1.5 h Anlaufzeit erreicht die Monomerkonversion einen konstanten hohen Wert bei etwa 98 %. Diese Ergebnisse wurden mit Hilfe von Dr. Cor Beyers an der TU Eindhoven erhalten.

MMA-Umsatz, %



**Abbildung 4.8:** MMA-Umsatz während einer Zulaufpolymerisation, die nach der Rezeptur I (Tabelle 3.2) durchgeführt wurde



### 4.3 Farbstoffverteilung in den wachsenden Polymerpartikeln

#### 4.3.1 Auswertung der Donorfluoreszenzdecays

Man kann alle Fluoreszenzdaten der durchgeführten Experimente in zwei grosse Sätze aufteilen, die sich durch die Datenqualität unterscheiden.

Der erste Datensatz bezieht sich auf die in Bezug auf die Datenqualität bessere Fluoreszenzabklingkurven, die für die MMA-Polymerisationen mit der variierenden Zulaufmenge des Akzeptors und dem anschliessenden Zulauf des Donors gewonnen wurden. Diese Decays konnten mit ausreichender Anpassungsqualität (kleine Residuen-Werte, siehe den Abschnitt 3.4) mit der Gleichung 2.24 simuliert werden. Die Ergebnisse dieser detaillierten Anpassung ermöglichen einen Interpretationsversuch für die Verteilung der Farbstoffe in den Partikeln bei ihrem Wachstum.

Der zweite Datensatz betrifft die Ergebnisse der Polymerisationen von BMA und MMA/BMA – Copolymerisationen, die vor der späteren Verbesserung der Dosierungsgenauigkeit beim Zulauf der Farbstoffmischungen sowie der Auswertungsprozedur der Donorfluoreszenzdecays (siehe hierzu den Abschnitt 3.4) erzielt wurden. Wegen der mässigen Qualität der Fluoreszenzabklingkurven wurde für die Anpassung in diesem Fall die Gleichung 2.19 mit der Annahme, dass es eine statistische Vermischung der Donor- und Akzeptorgruppen in den Partikeln nach Farbstoffzulauf vorliege, eingesetzt. Der einzige Parameter, mit dem dann die Farbstoff-Verteilung in den Partikeln verfolgt werden konnte, ist die nach der Anpassung der Fluoreszenzdaten mit Gleichung 2.19 aus dem  $\gamma$ -Wert gewonnene durchschnittliche Akzeptorkonzentration in den Partikeln. Durch die Verdünnung der Akzeptorkonzentration verglichen zur Zulaufsrezeptur kann der Ausmass der Farbstoffdiffusion beschrieben werden [74].

### 4.3.2 Charakterisierung der Farbstoffverteilung für die MMA-Polymerisationen

Im folgenden werden die Ergebnisse der Auswertung der Fluoreszenzdecays des Donors der einzelnen Proben, die während der nach Rezeptur I (Tabelle 3.2) durchgeführten halbkontinuierlichen MMA-Polymerisationen entnommen wurden, diskutiert. Um die in jeder Polymerisation durchgeführten Farbstoffzudosierung zu veranschaulichen, sind in der Tabelle 4.3 die Werte des Radiuszuwachses dargestellt, die während der verschiedenen Zulaufsstufen entstehen. Es sei erwähnt, dass diese Werte ausgehend vom durchschnittlichen Radius der Saatpartikel und der zugegeben Monomermenge nach der Gleichung 2.4 berechnet sind. Einige von diesen berechneten Werten wurden durch die AFM-Messungen geprüft und sind in guter Übereinstimmung mit den AFM-Ergebnissen.

**Tabelle 4.3: Zulaufphasen während der MMA-Polymerisationen**

Bezeichnung der Polymeri- sation <sup>a</sup>	Radius der Saatpartikel, nm <sup>b</sup>	Zulauf von MMA	Zulauf der 1 mol% AnMA-Lösung	Zulauf der 1 mol% PhMMA-Lösung
		Radiuszuwachs, nm	Radiuszuwachs, nm	Radiuszuwachs, nm
MMA0.25	32	2.9	0.25	1.5
MMA0.5	32	2.9	0.5	1.5
MMA1.0	32	2.9	1.0	3.0
MMA1.5	32	2.9	1.5	4.4
MMA2.0	32	2.9	2.0	2.9
MMA4.0	32	2.9	4.0	2.8
MMA6.0	32	2.9	6.0	2.4

<sup>a</sup>: die Bezeichnung der Polymerisationen entspricht dem Wert des Radiuszuwachses während des Akzeptorzulaufs

<sup>b</sup>: für alle Zulaufpolymerisationen wurde dieselbe Saatdispersion vorgelegt

Vor der Farbstoffzugabe wurde zuerst das MMA in den Reaktor zudosiert, damit sich in dem Reaktionssystem vor dem Farbstoffeinbau ein kinetisch stabiler Partikelwachstum einstellen könnte.

Dispersionsproben wurden während des Donorzulaufs entnommen und sofort auf die Zimmertemperatur abgekühlt. Die von den Proben auch nach einigen Tagen gemessenen Donorfluoreszenzabklingkurven waren den früher aufgenommenen Decays gleich. Fluoreszenzabklingkurven wurden mit Hilfe der Gleichung 2.24 angepasst. Für die Anpassung wurden in der Gleichung 2.24 acht Energietransferterme mit der schrittweise variierenden Akzeptorkonzentrationen  $A_i$  in den Grenzen der halbverdünnten Zulaufkonzentration sowie ein Term für  $[\text{Akzeptor}]=0$  eingesetzt. Die aus der Anpassung erhaltenen  $B_i$  – Werte (Amplituden) sollen proportional der Donormenge in den Bereichen mit den Energietransfertermen  $A_i$  sein. Somit kann ein Interpretationsversuch gemacht werden, die Verteilung des Donors zwischen den Bereichen mit unterschiedlichen Akzeptorkonzentration abzuschätzen. Es ist unmöglich die Farbstoffprofile unabhängig von einander aus den Daten zu gewinnen, weil das Akzeptor nur in der Anwesenheit von Donor für die Fluoreszenzmessungen „sichtbar“ wird. Es wird aber angenommen, dass die Verteilungen von den beiden Farbstoffen in den Partikeln ähnlich sind.

In der Abbildung 4.9 sind als Beispiel die Ergebnisse der multiexponentiellen Anpassung für die Proben der Polymerisation MMA1.0 dargestellt. Alle vier Proben wurden in gleichen Zeitabständen von 20 min während des Donorzulaufs aus dem Reaktor entnommen. Die angeführten 8  $B_i$ -Werte und ein  $B_o$ -Wert pro jede Probe sind auf die Stoffmenge des Donors bei dem Zulauf normiert:

$$B_{i,norm} = B_i \frac{\sum_{j=0}^k n_j}{\sum_{j=0}^{k-1} n_j} \quad (4.4)$$

In der Gleichung 4.4 sind  $B_i$  die aus der Decay-Anpassung mit der Gleichung 2.24 erhaltene Werte;  $n_j$  ist die Menge des Donors, die seit der Zeit der Entnahme der Probe  $j-1$  zugegeben wurde;  $k$  ist die Nummer der Probe, deren Decay ausgewertet wird.

Die Akzeptorkonzentrationen entsprechen den für die Anpassung eingesetzten  $A_i$ -Werten. Wie auch in der Gleichung 2.20 wird aus jedem  $A_i$ -Wert die Akzeptorkonzentration nach der Formel berechnet:

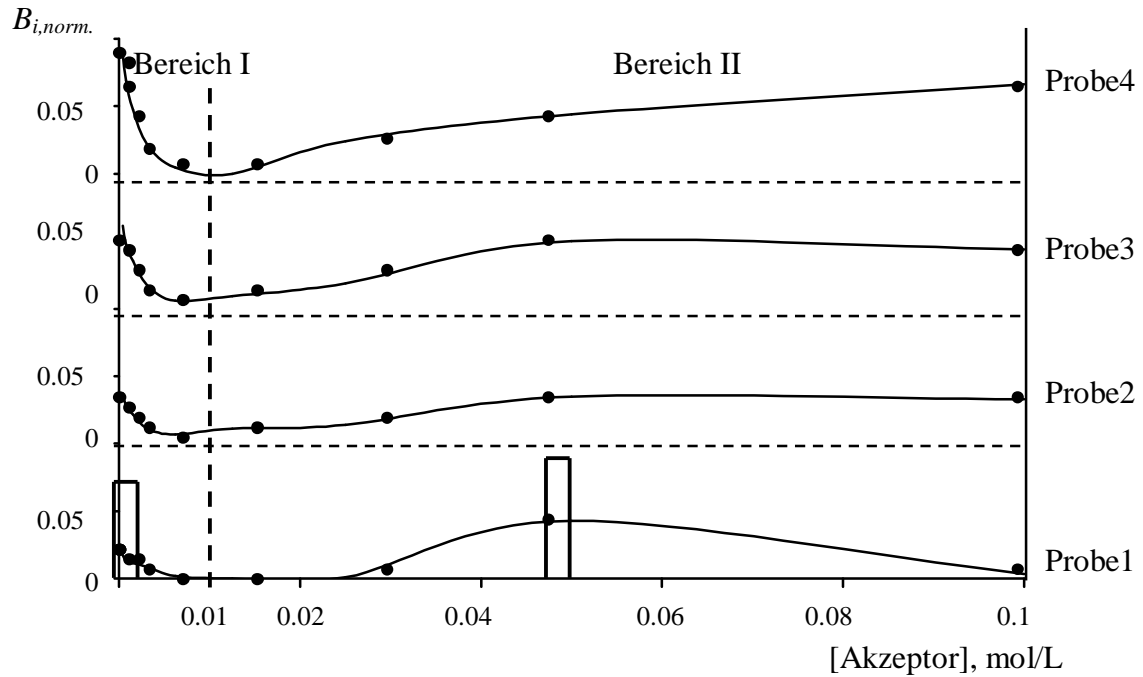
$$[Akzeptor]_i = A_0 \gamma = \frac{A_0 A_i}{2} \quad (4.5)$$

Die kritische Akzeptorkonzentration  $A_0$  ist eine Konstante und für PhMMA-AnMA Donor/Akzeptor Paar  $A_0$  beträgt 0.061 mol/L (siehe Abschnitt 3.5).

Wie aus der Abbildung 4.9 insbesondere für Probe 4 ersichtlich ist, gehen  $B_i$  –Werte auch bei der höchsten für die Anpassung gewählten Akzeptorkonzentration (0.1 mol/L) nicht gegen Null. Dies ist auf die zum Teil leider unausreichende Qualität der Donordecays zurückzuführen. Wenn gleichzeitig 9 Amplituden ( $8B_i$  und  $B_0$ ) angepasst werden, ist es nicht immer möglich bei der mangelnden Decay-Qualität die exakte wahrheitsgetreue Reihe der  $B_i$  zu ermitteln. Zum Vergleich sind für die Probe 1 die  $B_{0,Winnik}$  und  $B_{1,Winnik}$ -Werte als Balken aufgeführt, die nach der Anpassung der Daten entsprechend dem Modell von M.Winnik (siehe Gleichung 2.22) erhalten wurden.

Zwei Zusammenhänge werden deutlich. Erstens, man kann die Daten auf die X-Achse in 2 Bereiche aufteilen: einen Bereich der kleinen Akzeptorkonzentrationen ( $<0.01$  mol/L, Bereich I) und einen Bereich der höheren Akzeptorkonzentrationen ( $>0.01$  mol/L, Bereich II) ohne weichen Übergang zwischen ihnen, welcher im Falle der gleichmässigen radialen Verteilung der Farbstoffe im Partikel zu erwarten wäre. Die Summen der  $B_i$  im Bereich I entsprechen ungefähr dem Wert von  $B_{0,Winnik}$  und Summen der  $B_i$  im Bereich II sind vergleichbar mit dem Wert von  $B_{1,Winnik}$ , und diese Übereinstimmung ist eine zusätzliche Bestätigung für die Plausibilität der Anpassung mit 9 Amplituden.

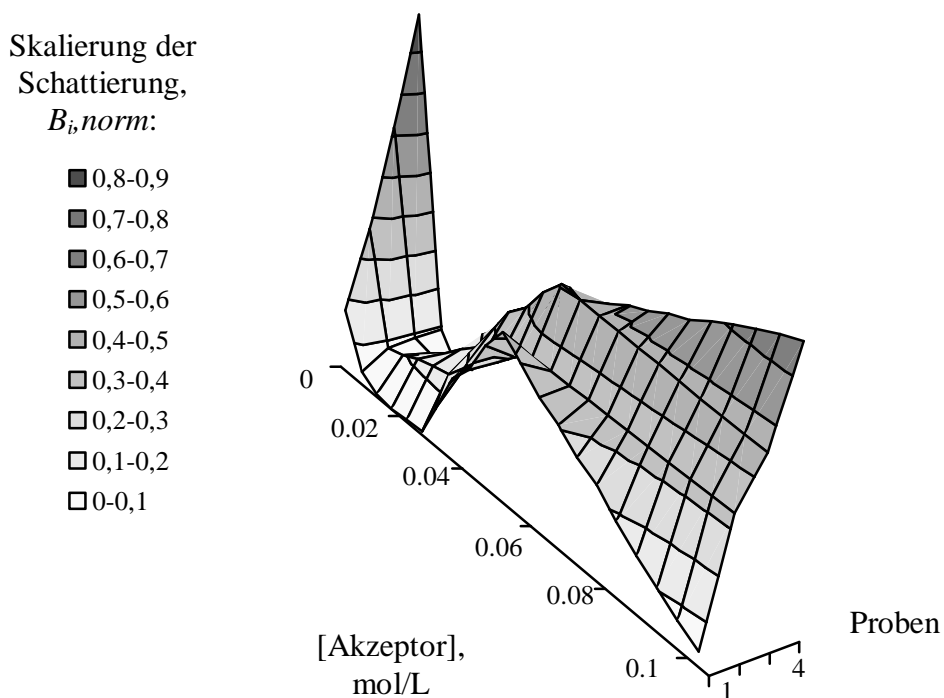
Zweitens, innerhalb der Polymerisation wird das Gewicht mit weiterem Donorzulauf allmählich auf die Seite des Bereiches I verschoben. Die Erklärung dafür ist der weitere Wachstum der Partikel und die dadurch verursachte Verlagerung der mit Akzeptor markierten Polymerschichten in die Partikel hinein. Dieselbe Daten für MMA1.0 sind zur Veranschaulichung als eine 3D-Diagramm in der Abbildung 4.10 präsentiert.



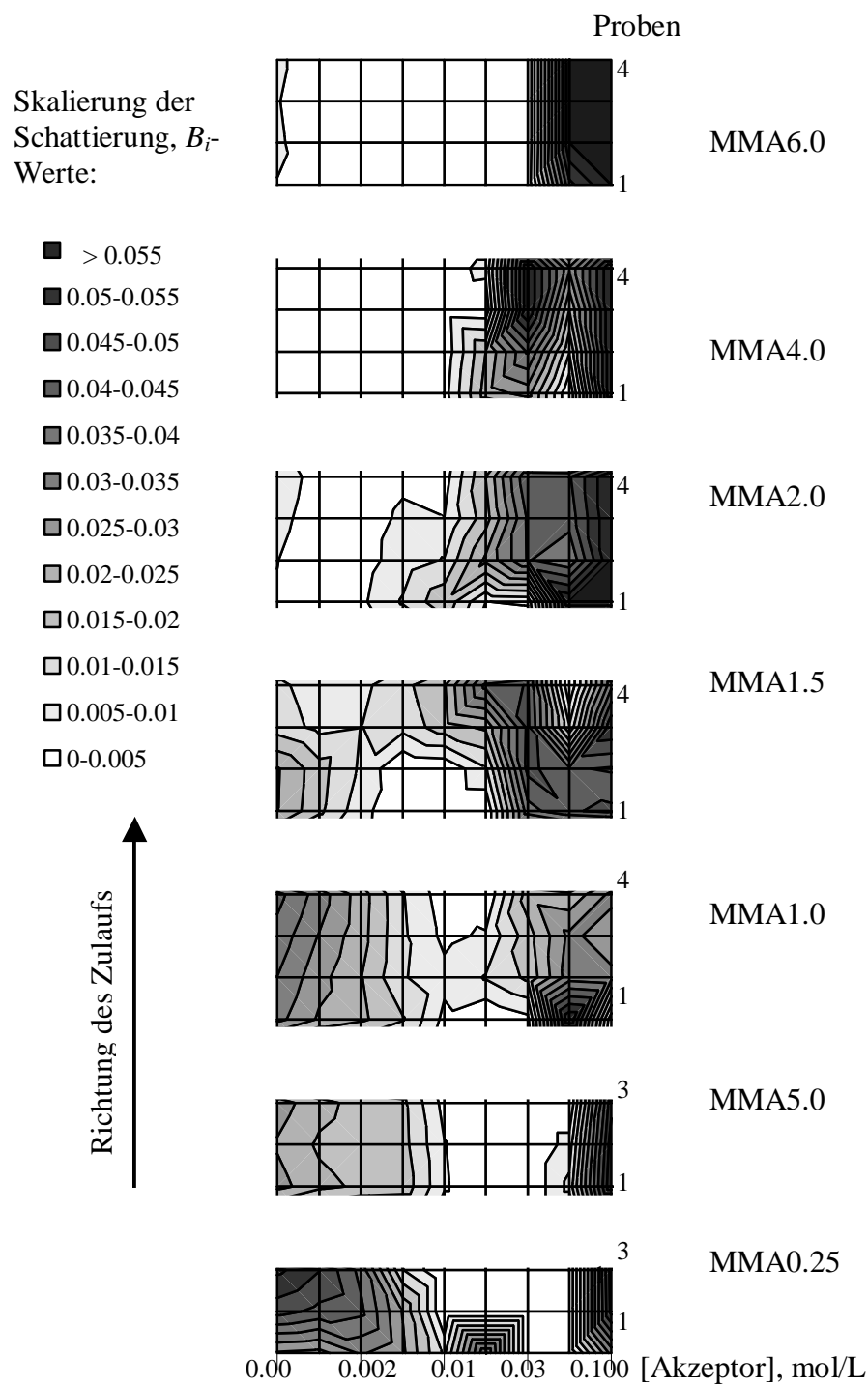
**Abbildung 4.9:** Die auf die Zulaufmenge des Donors normierten  $B_i$  – Werte aufgetragen gegen Akzeptorkonzentration für die Proben der Polymerisation MMA1.0: der Probe1 entspricht Radiuszuwachs 0,82 nm, Probe2 – Radiuszuwachs 1,61 nm, Probe3 – Radiuszuwachs 2,36 nm, Probe 4 – Radiuszuwachs 3,01 nm; zu Bereich I gehören die  $B_i$ -Werte unterhalb  $[\text{Akzeptor}] = 0,01 \text{ mol/L}$ , zu Bereich II gehören die  $B_i$ -Werte oberhalb  $[\text{Akzeptor}] = 0,01 \text{ mol/L}$  (siehe auch die Erläuterung im Text). Zum Vergleich sind für die Probe 1 die  $B_{0,\text{Winnik}}$  und  $B_{I,\text{Winnik}}$  Werte der Anpassung nach Modell von Winnik als Balken aufgeführt.

Abhängigkeit der  $B_i$  – Werte von der Zulaufszeit und ihre Aufspaltung in 2 Bereiche bezogen auf Akzeptorkonzentration wurden auch bei allen anderen Polymerisationen beobachtet, wie es auch aus der Abbildung 4.11 hervorkommt. In dieser Abbildung sind die Daten als eine Projektion auf die durch X-Y-Achsen gebildete Fläche dargestellt. Die Schattierungsunterschiede markieren den Verlauf der  $B_i$ -Werte. Wegen der besseren Überschaubarkeit sind  $B_i$ -Werte nicht normiert auf den Zulauf dargestellt. Das heisst die Summe der  $B_i$ -Werte für jede Probe ist gleich 1. Aus der Gegenüberstellung der Daten aller MMA-Polymerisationen lässt sich auch die Korrelation zwischen  $B_i$  – Werten und der Menge des vor dem Donorzulauf zugegebenen Akzeptors beobachten. Mit steigender Menge des zugegebenen Akzeptors (in der Polymerisationsreihe MMA0.25-MMA6.0), wird der Anteil der Donormolekülen im Bereich der kleinen Akzeptorkonzentrationen immer geringer,

was auf die Bildung einer gleichmässigen radialen „Ummantelung“ der Partikel mit den Akzeptorengruppen beim Übergang von MMA1.5 zu MMA2.0 hindeutet. Ist die Ummantelung des Partikels mit den Akzeptorgruppen komplett, wird der hineindiffundierende Donor mit der grösseren Wahrscheinlichkeit in den Polymerbereich mit höheren Akzeptorkonzentration eingebaut



**Abbildung 4.10:** 3D-Diagramm der  $B_{i,norm}$ -Werte aufgetragen gegen Akzeptor-konzentration für die Proben der Polymerisation MMA1.0 (siehe Unterschrift zu Abbildung 4.9)

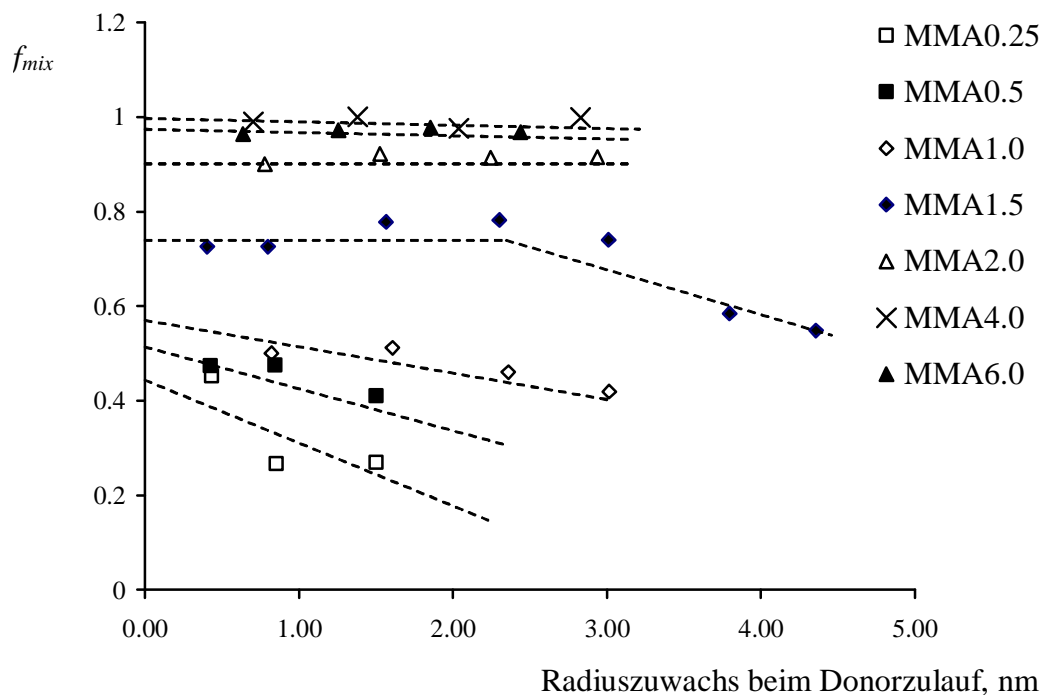


**Abbildung 4.11:** Die Verteilung des Donors ( $B_i$ -Werte) bezogen auf die Akzeptorkonzentrationen für MMA0.25-MMA6.0 (siehe die Erläuterung im Text)

Um weitere Aussagen aus den Daten gewinnen zu können, wurden ausgehend von den  $B_i$ -Werten im Bereich der hohen Akzeptorkonzentrationen  $B_{i,DA}$  ( $>0.01$  mol/L, Bereich II in der Abbildung 4.9) und  $B_{i,D}$  für die kleinen Akzeptorkonzentrationen ( $<0.01$  mol/L, Bereich I in der Abbildung 4.9) die Mischungsparameter berechnet, die gewisse physikalische Ähnlichkeit zu dem Parameter im Winnikschen Modell (siehe Gleichungen 2.22 und 2.23) haben:

$$f_{mix} = \frac{\sum B_{i,DA}}{\sum B_{i,DA} + \sum B_{i,D}} \quad (4.6)$$

Trägt man  $f_{mix}$  gegen Partikelradiuszuwachs während des Donorzulaufs auf, ergeben sich Gesetzmässigkeiten, die in der Abbildung 4.12 dargestellt sind.

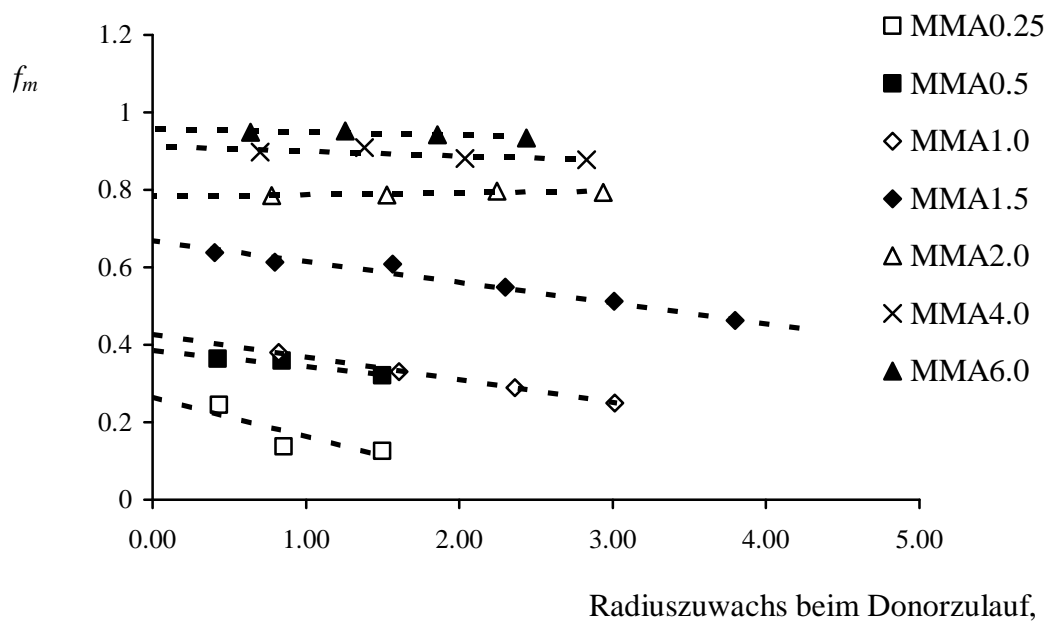


**Abbildung 4.12:**  $f_{mix}$  aufgetragen gegen Partikelwachstum während der Donorzugabe für MMA-Polymerisationen

Der Übergang von den abfallenden Geraden (MMA0.25, MMA0.5, MMA1.0) in die im Anfang konstante Werte für die Polymerisationen MMA1.5, MMA1.0, MMA0.5, MMA0.25 ist auch auf die abgeschlossene Bedeckung der Partikeloberflächen mit den Akzeptorgruppen für die letzteren Polymerisationen zurückzuführen. Wie das Beispiel von MMA1.5 zeigt, fällt  $f_{mix}$  mit weiterem Partikelwachstum wieder ab.

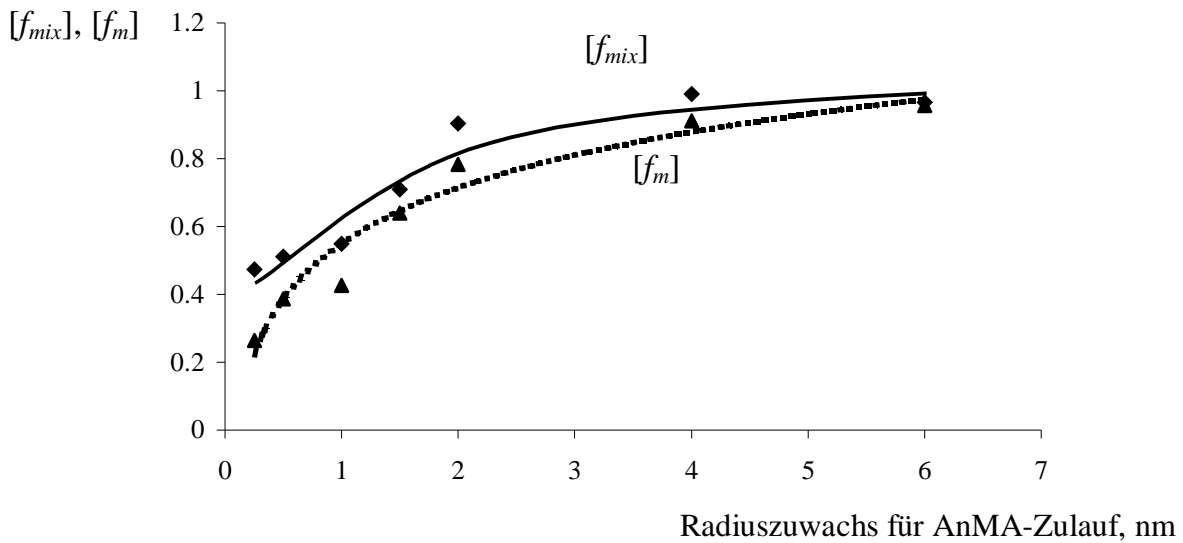


Um die Plausibilität der Anpassungsergebnisse mit den 9 frei anpassbaren  $B_i$  in der Gleichung 2.24 zu verifizieren, wurde für jeden Decay auch eine Anpassung mittels der Anpassungsgleichung (Gleichung 2.22) nach Winnikschem Modell mit nur 2 variablen  $B_i$  unternommen und daraus die Mischungsparametern  $f_m$  berechnet (Gleichung 2.23), die mit  $f_{mix}$  zu vergleichen sind. Die Werte von  $f_m$  sind in der Abbildung 4.13 aufgeführt. Vergleicht man diese Daten mit der Abbildung 4.12 ist ihre Übereinstimmung offensichtlich.



**Abbildung 4.13:  $f_m$  (nach M.Winnik) aufgetragen gegen Partikelwachstum während der Donorzugabe für MMA-Polymerisationen**

Aus dem Schnittpunkt der Anfangsgeraden mit der Y-Achse (Abbildung 4.12 und 4.13) ergeben sich  $f_{mix}$ - sowie  $f_m$ - Werte für Donorzulauf Null. Diese interpolierten Werte  $[f_{mix}]$  und  $[f_m]$  sind proportional der durchschnittlichen Akzeptorkonzentration an der Partikeloberfläche. Die Abhängigkeit der Grenzwerte von der Menge des Akzeptors ist in der Abbildung 4.14 gezeigt.



**Abbildung 4.14:** Grenzwerte  $[f_{mix}]$  und  $[f_m]$  aufgetragen gegen den Partikelradius-zuwachs während des AnMA-Zulaufs, durchgezogene und gestrichelte Linie sind Trendlinien

Bei den kleineren Akzeptormengen insbesondere bei Radiuszuwachs gleich 0.25 und 0.5 nm liegen die  $[f_{mix}]$  Werte etwas höher als  $[f_m]$ . Eine mögliche Erklärung dafür ist die grobe Vereinfachung im Winnikschen Modell, dass die Akzeptorkonzentration im Mischungsbereich die Hälfte der Ausgangskonzentration beträgt. Aus der Abbildung ist auch ersichtlich, dass oberhalb des Radiuszuwachses über 3 nm  $[f_{mix}]$  sowie  $[f_m]$  gegen 1 laufen und somit die Partikel geschlossen mit den Akzeptorgruppen bedeckt sind.

Aus diesen Ergebnissen ist der ausgeprägte schichtartige Wachstum für MMA-Polymerisationen (hohe Akzeptorkonzentrationen an der Partikeloberfläche) deutlich sichtbar. Monomerdiffusion scheint hauptsächlich in den dünnen äusseren Partikelschichten (weniger als 3-4 nm entfernt von der Oberfläche) stattzufinden. Der Grund dafür ist die Glasübergangstemperatur für PMMA bei hohen Umsätzen, die höher ist als die Reaktionstemperatur (siehe Abbildung 2.4).

### 4.3.3 Charakterisierung der Farbstoffverteilung für die BMA-Polymerisationen

In der Tabelle 4.4 sind die Zulaufsbedingungen für die halbkontinuierlichen Polymerisationen von BMA angeführt.

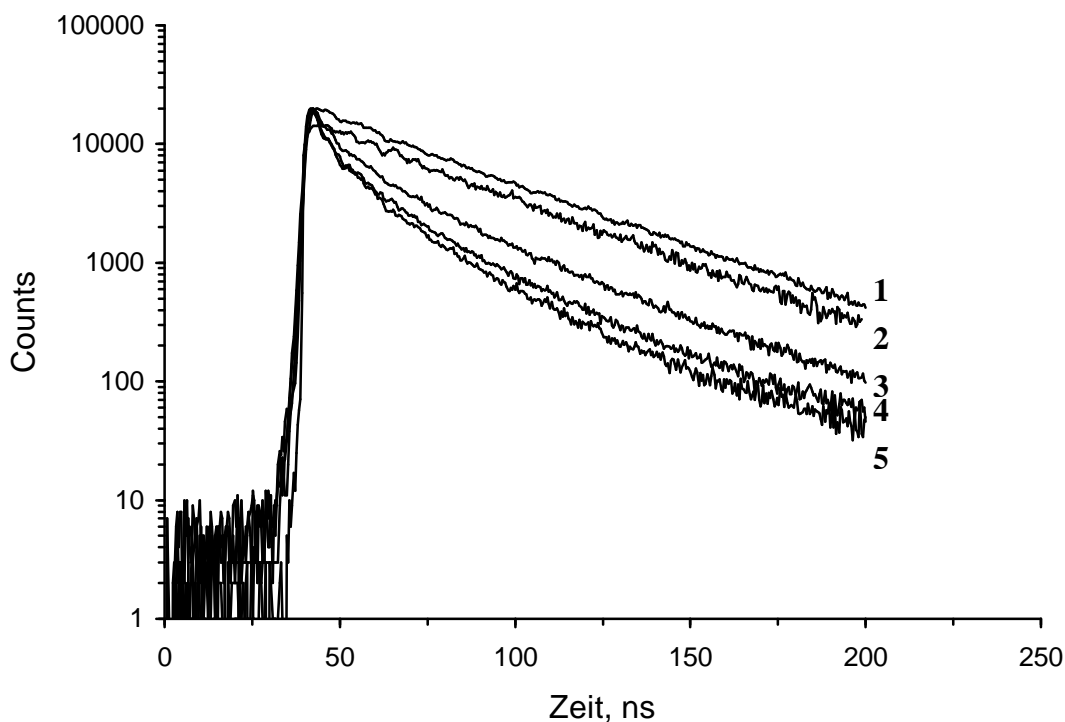
**Tabelle 4.4: Zulaufphasen während der BMA-Zulaufpolymerisationen. Die Zulaufstadien werden durch die Vergrößerung des Partikelradius während der Zeit des Zulaufs charakterisiert.**

Bezeichnung der Polymerisation	Radius der Saatpartikel, nm	Zulauf von BMA		Zulauf der Farbstofflösungen <sup>b</sup>		Zulauf von BMA	
		Radius-zuwachs, nm	Zulaufzeit, min	Radius-zuwachs, nm	Zulaufzeit, min	Radius-zuwachs, nm	Zulaufzeit, min
BMA1	25	2.3	60	1.3	40	1.9	63
BMA2 <sup>a</sup>	25	2.3	60	0.4	10	3.0	96
BMA3 <sup>a</sup>	25	1.2	30	0.4	10	-	-

<sup>a</sup>: für die Polymerisationen BMA2 und BMA3 die Saatsdispersionen wurden mit 1 mol% AnMA markiert;

<sup>b</sup>: für BMA1 wurde zuerst 20 min lang die 1 mol% AnMA-Lösung und anschliessend 20 min lang die 1 mol% PhMMA-Lösung zugegeben, für BMA2 und BMA3 wurde die Farbstoffmischung (0.25 mol% PhMMA und 0.75mol % AnMA) zudosiert

Zu den Polymerisationen BMA2 und BMA3 wurde das AnMA bei der Saatpolymerisation zugegeben, und die Phenanthryllösung wurde erst nach dem Zulauf von ungelabeltem Monomer eingespritzt. Die Abklingkurven der Donorfluoreszenz sind für die zu verschiedenen Zeitpunkten während dieser Polymerisationen entnommenen Proben in der Abbildung 4.15 dargestellt. Auffällig im Vergleich mit den Ergebnissen aus den MMA-Polymerisationen ist der ungestört monoexponentielle Charakter des Decays für die Polymerisation BMA1 (Abbildung 4.15). Es ist offensichtlich, dass zum Zeitpunkt der Probenentnahme die Abstände zwischen den Donor- und Akzeptormolekülen so groß waren, dass keine Energieübertragung nach dem Förstermechanismus stattfinden konnte.



**Abbildung 4.15: Abklingkurven der Proben der Polymerisationen BMA1 - BMA3. Von oben nach unten: 1 - Latex mit dem einpolymerisierten PhMMA ohne Akzeptorzusatz; 2 - BMA1 - 3 min nach der Farbstoffzugabe; 3 - BMA2 - 90 min nach der Farbstoffzugabe; 4 - BMA2 - 2 min nach der Farbstoffzugabe; 5 - BMA3 - 2 min nach der Farbstoffzugabe**

Ausser der Polymerisation BMA1 wurde unter ähnlichen Bedingungen eine Semibatch-Polymerisation durchgeführt, während der 20 min lang die Donor/Akzeptormischung zugegeben wurde. Obwohl bei dieser Polymerisation, die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Einbaues des Akzeptors und des Donors in die gleiche Polymerkette bestand, wurde kein Energietransfer beobachtet. Aus diesem Grund wurde für weitere Polymerisationen die Markierung der Saatpartikel mit Akzeptormolekülen vorgenommen, um seine Diffusion bei der Zulaufpolymerisation auszuschließen. Es wurde ein deutlicher Energietransfer bei der Untersuchung der Polymerisationen BMA2 und BMA3 beobachtet. Dabei war der Energietransfer von der Menge des nach Farbstoffzulauf zugegebenen Monomers abhängig. Mit dem weiteren Verlauf der Zulaufpolymerisation wurde der Effekt der Verdünnung des farbstoffhaltigen Bereiches durch das ungelabelte Monomer festgestellt.

**Tabelle 4.5:** Die aus der Decayauswertung erhaltenen Anthrylkonzentrationen für die verschiedenen Zeitpunkten nach der Farbstoffzugabe für die BMA-Polymerisationen.  $[A]_{\text{theor}}$  - eine aus der Polymerisationsrezeptur berechnete Konzentration im Polymer zu den Zeitpunkten der Probenentnahme unter der Annahme vollständiger homogener Quellung des Partikels durch das Zulaufsmonomer,  $\gamma$  ist der Energietransferparameter (Gleichung 2.19),  $[A]_{\text{et}}$  – aus der Anpassung der Decays gewonnene Anthrylkonzentration

Polyme- risation	Zeit nach der Farbstoffzugabe, min	$[A]_{\text{theor}}$ , mol/l	$\gamma$	$[A]_{\text{et}}$ , mol/l	$[A]_{\text{et}} / [A]_{\text{theor}}$
BMA2	2	0.0569	0.69	0.0417	0.74
	10	0.0549	0.74	0.0449	0.82
	30	0.0511	0.61	0.0372	0.73
	90	0.0424	0.52	0.0313	0.74
BMA3	2	0.0642	0.9	0.0545	0.85

Im Unterschied zu den MMA-Polymerisationen konnte die Anpassungsgleichung (Gleichung 2.19) die Decayverläufe sehr gut beschreiben. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass im Falle der BMA-Polymerisationen eine homogene Partikelmorphologie vorlag, und die Tracer gleichmäßig durchmischt wurden. Die Werte der theoretischen Anthryl-Konzentrationen wurden unter der Annahme der vollständigen Durchmischung des Partikelpolymers mit dem Zulaufmonomer berechnet. Man sieht, dass das Verhältnis zwischen den erwarteten und den gemessenen Akzeptorkonzentrationswerten nur um etwa 30% von 1 abweicht. Das bedeutet gute Übereinstimmung des beobachteten Diffusionsverhaltens des Monomeren im Partikel mit dem angenommenen Modell der homogenen Monomerverteilung in einem „weichen“ PBMA-Partikel, auf Grund der niedrigen  $T_g$  des gebildeten Polymers. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den vor kurzem von J. Lang et al. [14] gewonnenen Daten.

#### 4.3.4 Charakterisierung der Farbstoffverteilung für die MMA/BMA-Copolymerisationen

Die Tabelle 4.6 gibt die Art wieder, nach der die Tracer zugegeben wurden.

**Tabelle 4.6: Zulaufphasen während der MMA/BMA-Copolymerisationen**

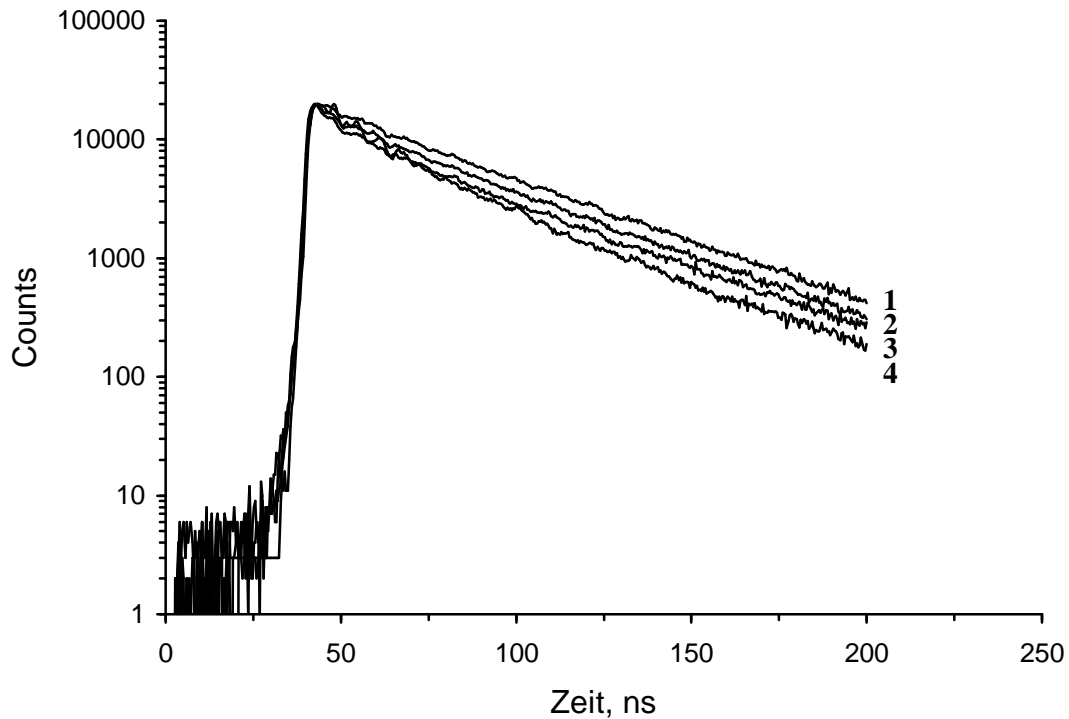
Bezeichnung der Polymerisation	Radius der Saatpartikel, nm	Zulauf von MMA/BMA		Zulauf der Farbstofflösungen <sup>a</sup>		Zulauf von MMA/BMA	
		Radius-zuwachs, nm	Zulaufzeit, min	Radius-zuwachs, nm	Zulaufzeit, min	Radius-zuwachs, nm	Zulaufzeit, min
COPO1	26	3.5	159	2.1	115	2.5	60
COPO2	25	3.6	180	0.6	34	3.1	180

<sup>a</sup>: für COPO1 wurde die Farbstoffmischung (0.25 mol% PhMMA und 0.75mol % AnMA) zudosiert, für COPO2 wurde zuerst 30 min lang die 1 mol% AnMA-Lösung in MMA/BMA und anschliessend 4 min lang die 1 mol% PhMMA-Lösung zugegeben

Die Abbildung 4.16 zeigt die Phenanthrylfluoreszenzabklingkurven der während der Zulaufpolymerisationen entnommenen Proben. Das Verhalten der farbstoffhaltigen Monomere in der Copolymerumgebung ist dem der MMA-Polymerisationen ähnlich.

Wie auch im Falle des PMMA [74] ist der Energietransfer stärker ausgeprägt bei Zugabe der Farbstoffmischung (COPO1) als bei dem zeitlich voneinander getrennten Zulauf der Farbstoffe. Aus den Decays der Polymerisation COPO2 wird ersichtlich, dass der Energietransfer nach 60 min der Farbstoffzugabe stärker als 5 min nach der Farbstoffzugabe ist.. Eine andere mögliche Erklärung ist die, durch die Polymerisation hervorgerufene, Dichtezunahme im Vergleich zur Monomerdichte. Die monomerreiche oberflächennahe Schicht wird mit fortschreitender Zulaufpolymerisation auspolymerisiert und von der Oberfläche in das Partikelinnere mit höherer Segmentdichte „verlagert“. Ein solches Verhalten deutet auf die Bildung einer schichtartigen Partikelstruktur im Falle von MMA/BMA-Copolymers hin. Das synthetisierte Copolymer erwies bei der Messung mittels Differentialabtastrakalorimetrie (DSC) eine Glas temperatur von 82°C und entsprechend der

Glastemperatur stellt die Geschwindigkeit der Farbstoffdiffusion in den Partikeln ein Zwischenfall verglichen zu MMA und BMA dar.



**Abbildung 4.16** Abklingkurven der Proben der Polymerisationen COPO1 - COPO2. Von oben nach unten: 1 - Latex mit dem einpolymerisierten PhMMA ohne Akzeptorzusatz; 2 - COPO2 - 5 min nach der Farbstoffzugabe; 3 - COPO2 - 60 min nach der Farbstoffzugabe; 4 - COPO1 - 20 min nach der Farbstoffzugabe

Die Ergebnisse der Decayauswertungen sind in der Tabelle 4.7 zusammengefasst. Vergleicht man die erhaltenen korrigierten Verdünnungswerte für die Polymerisation COPO1 mit den Ergebnissen für die MMA- Polymerisation, die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurde, stellt man fest, dass im Falle des Copolymers eine etwa 1.5-fach stärkere Verdünnung der Anthrylkonzentration beobachtet wird. Dies entspricht der Erwartung, dass im Falle einer niedrigeren  $T_g$  des Polymers eine stärkere Partikelquellung und eine stärkere Verdünnung der Akzeptorkonzentration auftreten.

**Tabelle 4.7:** Die aus der Decayauswertung erhaltenen Anthrylkonzentrationen für die verschiedenen Zeitpunkte nach der Farbstoffzugabe für die MMA/BMA-Copolymerisationen.  $[A]_{\text{theor}}$  - eine aus der Zusammensetzung der Zulauflösung berechnete Konzentration im Polymer unter der Annahme der Bildung einer idealen Schichtstruktur,  $\gamma$  ist der Energietransferparameter (Gleichung 2.19),  $[A]_{\text{et}}$  – die aus der Anpassung der Decays gewonnene Anthrylkonzentration

Polymerisation	Zeit nach der Farbstoffzugabe, min	$[A]_{\text{theor}}$ , mol/l	$\gamma$	$[A]_{\text{et}}$ , mol/l	$[A]_{\text{theor}}/[A]_{\text{et}}$
COPO1	20	0.110	0.38	0.034	3.24
	60		0.36	0.032	3.42
	120		0.31	0.028	3.93
COPO2	5	0.110	0.10	0.009	12.24
	20		0.11	0.010	11.16
	60		0.16	0.014	7.72
	120		0.11	0.010	11.28

Die Abnahme der Akzeptorkonzentration im weiteren Polymerisationsverlauf ist auf die weitere Partikelquellung durch das Zulaufmonomer zurückzuführen. Interessant ist das oben diskutierte Auftreten des Energietransfermaximums 60 min nach der Farbstoffzugabe in der Polymerisation COPO2. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass das Auftreten dieses Maximums in den MMA und MMA/BMA - Polymerisationen nur bei dem Partikelradius-zuwachs während der Farbstoffzugabe von weniger als 1 nm beobachtet wurde. Unter diesem Aspekt sollte die Dicke der monomerreichen Schale, die an den Kern mit größerer segmentalen Dicht grenzt, etwa 1- 1.5 nm in beiden Fällen betragen. Dafür, dass die Grenze zwischen dem „harten“ Polymerkern und der „weichen“ monomerreichen Schale relativ scharf ist, spricht das Auftreten eines definierten Maximums in der Energieübertragung bei 60min (COPO2).

Wie sich aus den Tabelle 4.7 schließen lässt, wird im Falle der halbkontinuierlichen MMA/BMA-Copolymerisationen die Bildung der schichtartigen Struktur mit einer ca. 3-4 fachen Schichtvermischung beobachtet. Die Senkung der Glasstemperatur des Polymeren führt also zu einer stärkeren Partikelquellung durch das Zulaufmonomer als im Falle von PMMA.



## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die schon seit den letzten 10 Jahren zur Untersuchung der Diffusion bei der Koaleszenz von Latexfilmen etablierte Technik des strahlungslosen Energietransfers (NET) auch zur Analyse der durchschnittlichen Partikelstruktur während der halbkontinuierlichen Emulsionspolymerisation erfolgreich eingesetzt werden kann. Der Schwerpunkt wurde auf die Untersuchung des Monomertransports am Rande der Partikel gelegt.

Um die innere Morphologie der Partikel verfolgen zu können, wurden die farbstoffhaltigen Monomere kurzzeitig während der Zulaufpolymerisation zugegeben, und bei weiterem Zulauf von ungelabeltem Monomeren wurden die Proben entnommen. Der Farbstoffumsatz und die Verteilung der Tracer zwischen den Polymerketten mit verschiedenen Kettenlängen wurden mittels der GPC-Messungen mit einem Fluoreszenzdetektor kontrolliert.

Die Untersuchungen wurden an den Polymerisationen von MMA, BMA und der MMA/BMA- Copolymerisation (in einem Molverhältnis von 70 zu 30) durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 80°C und es wurde unter sehr niedrigen Monomerzulaufraten gearbeitet, so dass der Monomerumsatz in den Polymerpartikeln zu jeder Zeit nahezu 98 % war. Die Abwesenheit der Nukleierung der neuen Partikel wurde mit Hilfe der rasterkraftmikroskopischen Messungen der Latexpartikel vor und nach der Phase des Zulaufs bestätigt.

Es konnte gezeigt werden, dass im Falle des Polymers mit einer Glas temperatur (PMMA:  $T_g = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) , die oberhalb der Reaktionstemperatur liegt, die Monomerdiffusion in das Partikel hinein wegen der schnell anwachsenden segmentalen Dichte, in Richtung des Zentrums des Partikels, stark verhindert wird, und sich eine schichtartige Struktur des Partikels ausbildet Für die MMA-Polymerisationen konnten Rückschlüsse auf die durchschnittliche Verteilung des

Donors gegenüber dem Akzeptor in den Partikeln gewonnen werden. Ein Interpretationsversuch der multiexponentiellen Anpassung der Donordecays zeigte, dass der Monomertransport hauptsächlich in einer dünnen Schicht am Rande der Partikel  $<3$  nm stattfindet, die auch den Reaktionsort darstellt. Es wurden auch die Konzentrationen des Akzeptors an der Partikeloberfläche ermittelt.

Im Falle des Copolymers mit einer Glastemperatur von  $82^{\circ}\text{C}$  wurde eine etwas stärkere Durchmischung der Polymerschichten im Partikel und eine stärkere Monomerquellung als bei der MMA-Polymerisation beobachtet, aber der Verlauf der Akzeptorintensitäten entsprach immerhin dem schichtartigen Modell des Partikels.

Bei der Untersuchung der BMA-Polymerisationen ( $T_g$  des Polymers =  $35^{\circ}\text{C}$ ) wurde eine schnelle Diffusion des Monomers in das Partikel hinein registriert. Weil, wegen der schnellen Ausdehnung der Akzeptorkonzentration in dem wachsenden Teilchen, kein strahlungsloser Energietransfer bei den Experimenten mit der kurzzeitigen Zugabe der Farbstoffe während der 2. Polymerisationsstufe beobachtet wurde, wurden die Experimente mit akzeptorgelabelter Saat durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Anthrylkonzentration im Einklang mit der Menge des in der 2. Stufe zugegebenen Monomers verdünnt wurde. Auf diese Weise konnte eine homogene Morphologie des wachsenden PBMA-Partikels bestätigt werden.

## 6 Literatur

1. E.S. Daniels, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Polymer Latexes*, ASC Symp. Ser. 492, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1992) 234
2. Topics in Chemistry: *Kolloide - Vorstoß in die Nanowelt*, BASF AG (1992)
3. D. Sundberg, Y.G. Durant, *Macromol. Symp.* **92** (1995) 43
4. Robert G. Gilbert, *Emulsion Polymerization; a Mechanistic Approach*, Academic Press London (1995)
5. T. Baumgart, *Diplomarbeit*, TU Clausthal (1998)
6. M.A. Winnik, *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, D. Reidel Publishing Company: Dordrecht Holland (1986)
7. A. Dhinojwala, J.M. Torkelson; *Macromolecules* **27**, 4817 (1994)
8. Chia-Fen Lee, Wen-Yen Chiu, *Appl. Polym. Sci.* **51** (1994) 1621
9. Chia-Fen Lee, Wen-Yen Chiu, *Appl. Polym. Sci.* **57** (1995) 591
10. W.-D. Hergeth, K. Schmutzler, S. Wartewig, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **31**, (1990) 123
11. S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, *Macromolecules* **32** (1999) 4508
12. K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press: London (1994)
13. C.L.Zhao, Y.Wang, Z. Hruska, M.Winnik, *Macromolecules* **23** (1990) 4082
14. E. Perez, J. Lang, , *Langmuir* **12**, **13** (1996) 3180
15. J. Barton, I. Gapek, *Radical Polymerisation in Disperse Systems*, Ellis Horwood, New York (1994)
16. Gardon, J.L., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **6** (1968) 2853
17. S. Rudschuck, *Dissertation*, TU Clausthal (1997)
18. R.M. Fitch, C.H. Tsai, *Polymer Colloids*, R.M. Fitch, Ed., Plenum, New York (1971)
19. J.R. Richards, J.P. Congalidis, R.G. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **37** (1989) 2727
20. E.P. Dougherty, *J. Appl. Polym. Sci.* **32** (1986) 3079
21. E.P. Dougherty, *J. Appl. Polym. Sci.* **32** (1986) 3051
22. X. Wang, E.J. Ruckenstein, *Appl. Polym. Sci.* **49** (1993) 2179
23. W.-D. Hergeth, H.-J. Bittrich, F. Eichhorn, et al., *Polymer* **60** (1989) 1913

- 
24. W.-D. Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler, S. Wartewig; *Polymer*, **29**, 1323-1328 (1988)
  25. E. Vandegaer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2929-2938 (1965)
  26. F.K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **16** (1979) 3047
  27. P. Müller, *Dissertation*, Universität Köln (1994)
  28. H. Sonntag, *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, Berlin (1977)
  29. B.V. Derjaguin, L.D. Landau, *Acta Physicochem, U.R.S.S.* **14** (1941) 633
  30. E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Trans. Faraday. Soc.* **42B** (1946) 117
  31. J. Berg, D. Sundberg, B. Kronberg, *J. Microencap.* **6** (1989) 327
  32. D. Sundberg, A.P. Casassa, J. Pantazopoulos, M.R. Muskato, B. Kronberg and J. Berg, *J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990) 1425
  33. P. Keusch, J.Prince, D.J. Williams; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 7(3)**, 623-646 (1973)
  34. Chia-Fen Lee, Wen-Yen Chiu, *Appl. Polym. Sci.* **65** (1997) 425
  35. T.K. Kwei, T.T. Wang, *Polymer Science and Technologie* **6** Plenum Press, New York (1974) 63
  36. A. Faldi , M. Tirrell, T.P. Lodge, E.D. von Meerwall, *Macromolecules* **25** (1992) 7043
  37. P. Keusch , D.J. Williams, *J. Polym. Sci. Part A-1* (1973)
  38. M.A. Winnik, H. Xu, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **70/71** (1993) 107
  39. A. Netschey, D.H. Napper, A.E. Alexander, *J. Polym. Sci.* **B 7** (1969) 829
  40. D. Dabdub, A. Klein, L.H. Sperling *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **30** (1992) 787
  41. S.I. Yang , A. Klein, L.H. Sperling *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **27** (1989) 1649
  42. G.J. Ronca, *Appl. Pol. Sci.* **33** (1987) 2623
  43. M. Klessinger, J. Michl; *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim (1989)
  44. Th. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **27**, 7 (1959)
  45. Th. Förster; *Annalen der Physik*, **2**, 55-75 (1948)

- 
46. J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1983)
  47. Y. Wang, C.L. Zhao, M. Winnik; *J.Chem.Phys.* **95** (3), 2143-2153 (1991)
  48. J.Feng, M.Winnik, A.Siemiarczuk, *J.Polym.Sci. B: Polym.Phys.* **36** (1998) 1115
  49. H.-B. Kim, Y. Wang, M. Winnik, *Polymer* **35**, **8** (1994) 1779
  50. Ö. Pekcan, M. Wnnik, *Macromolecules* **23** (1990) 2673
  51. A. Dhinojwala, J.M. Torkelson, *Macromolecules* **27** (1994) 4817
  52. P. Marion, G. Beinert, D. Juhue, J. Lang, *Macromolecules* **30** (1997) 1123
  53. P. Marion, G. Beinert, D. Juhue, J. Lang, *Journal of Applied Polymer Science* **64**, **12** (1997) 2409
  54. D. Juhue, J. Lang, *Macromolecules* **13**, **28** (1995) 1306
  55. Antonoe-Romanoescu and Galanin, *Akad. Nauk S.S.S.R* **3** (1957) 389
  56. Y.Wang, J.T. Koberstein, *Macromolecules* **23** (1990) 3088
  57. Cook; Haslewood, JCSOA9, *J.Chem.Soc.*, 428, 432 (1934)
  58. *Organikum*, 21. Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
  59. R. Varadaraj, J. Bock, P. Valint, S. Zushma, R. Thomas; *J.Phys.Chem.* **95** (1991) 1671
  60. M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim (1990)
  61. S. Sosnowski, J. Feng, M.A. Winnik; *J. Polym. Sci. A* **32** (1994) 1497
  62. Instruction Manual, *Digital Instruments*, Nanoscope III (1993)
  63. F. Sommer, T.M. Duc, R. Pirri, G. Meunier, C. Quet, *Langmuir* **11** (1995) 440
  64. Y. Wang, D. Juhe, M. Winnik, O. Man Leung, M.C. Goh *Langmuir* **8** (1992) 760
  65. M.C. Goh, D. Juhue, O. Leung, Y. Wang, M. Winnik, *Langmuir* **9** (1993) 1329
  66. C.Y. Kuo, T. Provder, *Size Exclusion Chromatography for Polymers and Coatings*, ASC Symp. vol. 351 (1987)
  67. W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley, New York (1979)
  68. G.H.J. Van Doremaele, Ed., Ph.D. thesis, University of Eindhoven, The Netherlands (1990)

- 
69. G.H.J. van Doremaele, A.M. van Herk, A.L. German, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, (1990) 231
  70. H.A.S. Schoonbrood, H.M.G. Brouns, H.A. Thijssen, A.M. van Herk, A.L. German, *Makromol. Symp.* **92** (1995) 133
  71. A. Schleppegrell, *Dissertation*, TU Clausthal (1995)
  72. S. Rynka, *Dissertation*, TU Clausthal (2001)
  73. S. Gourianova, *Dissertation*, TU Clausthal (2002)
  74. O. Moiseev, *Diplomarbeit*, TU Clausthal (1998)